Chemische Bindung
als elektrostatische Erscheinung

von

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**

Deutsche, von den Verfassern autorisierte Ausgabe von
LI KLEMM und WILHELM KLEMM

Mit einem Geleitwort von
WILHELM BILTZ

MIT 71 FIGUREN IM TEXT

VERLAG VON S. HIRZEL · LEIPZIG · 1931

Geleitwort.

Da muß sich manches Rätsel lösen! —
Doch manches Rätsel knüpft sich auch! —

Die Valenzlehre Kekulés und van 't Hoffs führte zu einem berauschenden Erfolg. Sie erwies sich als fest gegenüber jeder Feuerprobe: Der rauhesten durch die Industrie, der schärfsten durch die physikalische Meßkunst der Gegenwart, der subtilsten bei der menschlich vielleicht ergreifendsten Begebenheit unserer Zeit, der Schaffung einer Lebenschemie der Vitamine und Hormone. Selbst als Werner, Freidenker wie er war, den Monarchen „Kohlenstoff" entthronte, verlieh er zugleich seine Insignien allen übrigen Elementen, und es bedurfte nur einer Ausgestaltung und Anpassung des Gegebenen, um die gesamte Chemie der Valenztheorie unterzuordnen. Dennoch blieb etwas zu wünschen übrig; von dem Ursächlichen der „Valenz" wußte man nichts Befriedigendes. Freilich verwahrte sich der Gelehrte in Wort und Schrift gegen jede Ausschreitung dahingehend, es möchten die einfachen oder vervielfältigten Striche der Formeln, es möchten die Drähte der Modelle mehr sein als rohe Symbole; aber, wenn man von „ungesättigten Bindungen", „schwachen Wertigkeiten", von „starken Affinitäten", von „Spuren von Partialvalenz" oder „zersplitterten Valenzen" liest, so bedeutet dies unbeschadet seines heuristischen und ordnenden Wertes doch erkenntnistheoretisch wenig mehr, als die These von Hunger, Liebe und Haß der Atome, also einen über 2000 Jahre alten Standpunkt, und trotz aller Reservationen blieb doch schließlich die Vorstellung wie von einer in lauter dünne Drähte aufteilbaren Stahltrosse übrig. — Nun hätte die Thermodynamik van 't Hoffs die Definition der „chemischen Affinität" gebracht und so war es ein Leichtes, wenigstens erst einmal begrifflich sauber zu scheiden, was sprachlich noch bei Werner ungetrennt geblieben war: die Valenzzahl, über die die Analyse unterrichtet, die Valenzarbeit, den thermodynamischen Begriff, und die Valenzkraft, von der wir gar nichts zu wissen glaubten. Wer aber etwa diese Unkenntnis und das Unfertige der stolzen Valenztheorie bitter empfand, der schwieg und begnügte sich mit Bemühungen um die Klärung der koordinierten Begriffe durch tunlichste Förderung der Analyse und eines Systematisierens der Verwandtschaftslehre in der Hoffnung, es möchte dies zur Beseitigung des großen Fragezeichens „Valenzkraft" beitragen.

Wie zu Zeiten von Gay Lussac, Faraday und Bunsen kam der entscheidende Fortschritt von seiten der Physik, die zudem den Vorzug mitbrachte, unbelastet zu sein von der Skepsis, die notwendigerweise ein Vertrautsein mit der Fülle von Einzeltatsachen bedingt, und zugleich mit der Objektivität der Distanz und der Kühnheit eines Rekruten an die chemische Grundfrage herangehen und zu ihrer Lösung beitragen konnte, oder vielmehr zu der Renaissance ihrer Lösung.

Als ich studierte, lernte man den Namen „Berzelius“ gemeinhin in dem Zusammenhange „der Irrtum von Berzelius“ kennen. Wie anderen, ist es auch mir lange seltsam erschienen, daß ihm, dem besten Systematiker und dem besten Sachkenner seiner Zeit, die Erkenntnis dessen verborgen geblieben sein sollte, was wir ein halbes Jahrhundert hindurch „Valenzlehre“ nannten. Indessen in der Valenzzahl, der Konstanten des genial einseitigen Kekulé, hatte Berzelius, vielseitig wie kein anderer und Erbauer des Gesetzes der multipeln Proportionen, nur etwas Wandelbares erblicken können; wohl aber in der Valenzkraft etwas Einheitliches, die Auswirkung der Energieform, die uns als Elektrizität erscheint.

Die elektrostatische Valenzlehre, wie sie heute aussieht, zu schildern, ist das Thema des Buches. Einer Empfehlung für den Chemiker bedarf es somit gewiß nicht, soweit die Bedürfnisfrage in Betracht kommt.

Indessen der Chemiker darf nicht erwarten, in dem Nachfolgenden nun etwas zu finden, was ihm mit der Einfachheit und Selbstverständlichkeit des Vollendeten entgegentritt. Dies ist weder nach der Entstehungsgeschichte des Buches, noch nach der sachlichen Lage der Dinge möglich. Auch sind die Ansprüche, die an das Verständnis gestellt werden, in einem Buche, das lehrhaft beginnend schließlich an die Front der Forschung führt, in den einzelnen Teilen sehr verschieden. Aber wir möchten dies nicht als Nachteil buchen. Wer die letzten Dinge einer Wissenschaft sucht, wird sich stets mit einem schrittweisen Vordringen begnügen müssen — man kann nicht gleich alles auf einmal verstehen wollen — und wer als Chemiker atomphysikalisch forschen will, wird gut tun, sich mit einem Physiker zu verbünden. Denn ich glaube, nichts Subjektives zu sagen, wenn ich behaupte, daß noch niemals in der Geschichte der Chemie dem Chemiker Fragen von gleicher theoretischer Schwierigkeit entgegengetreten sind. Nicht Schwierigkeiten formalmathematischer Art; die für uns zu überwinden, wird der Mathematiker gern übernehmen; sondern begriffliche Schwierigkeiten. Man wird daran erinnern dürfen, daß es ein halbes Jahrhundert gedauert hat, bis der Begriff „Molekül“ dem Chemiker klar wurde, als auf der berühmten Chemikerversammlung in Karlsruhe anno 1860 Cannizzaro den Be-

griff zu erläutern verstand, der uns heute gewiß äußerst einfach vorkommt. Auch die Begriffe der Thermodynamik und Kinetik, soweit sie als elementare von jedem Chemiker beherrscht werden müssen, sind vergleichsweise einheitlicher und einfacher, als die Fülle des begrifflich Neuen es ist, um das die theoretische Atomphysik ringt. Ich glaube, es ist ein Vorzug des Buches, daß im Original, wie in der deutschen Ausgabe, auf die Erklärung der Begriffe der neuen Valenzlehre besonderes Gewicht gelegt worden ist. Daß aus den nachfolgenden Blättern die Stimme eines Cannizzaro zu uns spricht, wage ich nicht zu behaupten, aber sicherlich die seiner Schrittmacher.

Hannover und Göttingen, 14. April 1931.

Wilhelm Biltz.

Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Die letzten Jahrzehnte haben die Erkenntnis gebracht, daß — wie Davy und Berzelius bereits vermutet hatten — die chemische Bindung eine elektrische Erscheinung ist. In der näheren Durchführung dieses Gedankens lassen sich deutlich zwei Abschnitte erkennen: Zunächst versuchte man (Kossel, Born u. a.) mit der klassischen Elektrizitätslehre auszukommen. Ziemlich bald erkannte man, daß diese nicht in allen Fällen ausreicht, und es setzte eine neue Betrachtungsweise ein, die Quantenmechanik, die die klassische Elektrizitätslehre (und Mechanik) als Grenzgesetze für makroskopische Vorgänge gelten läßt, sie aber für atomare Vorgänge einschränkt bzw. erweitert (Bohr, de Broglie, Heisenberg, Schrödinger u. a.).

Die weitere Entwicklung wird zweifellos auf Grundlage der Quantenmechanik erfolgen, und es erscheint daher beinahe überflüssig, dem deutschen Leserkreise jetzt noch ein Werk zugänglich zu machen, das in seinen wesentlichsten Teilen auf klassisch-elektrostatischer Grundlage beruht. Und doch ist vielleicht gerade jetzt der geeignete Zeitpunkt; denn einmal ist die quantenmechanische Behandlung der chemischen Bindung noch durchaus in den Anfängen. Sie benötigt einen umfangreichen mathematischen Apparat und ist zudem z. Z. nur in ganz wenigen Fällen wirklich rechnerisch durchführbar. Die klassisch-elektrostatische Betrachtungsweise andererseits, die mit viel einfacheren Mitteln durchführbar ist und in keiner Weise mit der Quantenmechanik im Widerspruch steht, sondern nur eine erste Näherung darstellt, ist zu einem gewissen Abschluß gekommen; es ist nicht zu erwarten, daß sich auf dieser Grundlage noch grundsätzliche neue Erkenntnisse ergeben. Es lohnt sich daher, einmal die Bilanz dessen zu ziehen, was bisher erreicht ist.

Von einem derartigen Rechenschaftsbericht verlangt man mehr, als von einer Propagandaschrift. Es wäre verfehlt, wenn er nur das bisher Erreichte in möglichst leuchtenden Farben schildern wollte; man muß vielmehr verlangen, daß er kritisch ist und die Grenzen des Erreichbaren zeigt. Man hat in der ersten Zeit zum Teil diese Kritik nicht hinreichend geübt und die Genauigkeit der Rechnungen stark überschätzt; gelegentlich sind Gitterenergien auf Zehntel-Kalorien ausgerechnet worden!

Vor einem derartigen Mißbrauch muß natürlich dringendst gewarnt werden. Die holländischen Autoren haben sich durchweg einer Kritik befleißigt, die die Schwächen der Ansätze hervorhebt, sich aber andererseits nicht in unfruchtbare Resignation verliert. Freilich ist damit ein gewisser Verlust an werbender Kraft verbunden; aber die Darstellung gewinnt an bleibendem Wert.

Manchen Leser wird das Buch an einzelnen Stellen etwas stark „physikalisch" anmuten; das ist nicht zu vermeiden; denn die Grundlage des hier Dargelegten ist Elektrostatik. Aber es ist wohl mehr als in irgendeinem anderen Werk dieser Art die Bedeutung des Gegenstandes für die Chemie in den Vordergrund gesetzt. Deshalb ist zu hoffen, daß es sich unter den Chemikern, namentlich unter dem chemischen Nachwuchs, der erfahrungsgemäß diesen Fragen das größte Interesse entgegenbringt, Freunde erwirbt.

Die holländische Ausgabe des vorliegenden Buches ist im wesentlichen eine Zusammenfassung von Aufsätzen, die im Jahre 1929 im *Chemisch Weekblad* veröffentlicht sind. Die deutsche Ausgabe stellt in der Hauptsache eine ziemlich wortgetreue Übersetzung der holländischen dar. Die im engen Einvernehmen mit den holländischen Autoren erfolgte Überarbeitung beschränkte sich auf die Berücksichtigung der inzwischen erschienenen Literatur und die etwas stärkere Heraushebung einiger allgemeiner Gesichtspunkte. Die Paragraphen 11 und 52 sind umgeschrieben worden; bei der Neuredaktion des letzteren war uns Herr Dr. H. Hellmann-Hannover freundlichst behilflich. Die Zusammenstellung über die wichtigsten Begriffe (S. XIII ff.) soll dem Leser Gelegenheit geben, während der Lektüre sich über Begriffe, die ihm im Augenblick nicht völlig gegenwärtig sind, schnell zu informieren.

Den Herren Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. W. Biltz und Dr. Werner Fischer-Hannover danken wir für die freundliche Durchsicht der Korrekturabzüge.

Hannover, Technische Hochschule, April 1931.

Li Klemm, Wilhelm Klemm.

Inhaltsverzeichnis.

Zusammenstellung der wichtigsten Begriffe.

Adsorption. Wichtigste Grenzfälle (vgl. S. 256, 259, 265):

a) Adsorption von Ionen an einer Salzoberfläche; wesentlich Coulomb'sche Kräfte, d. h. klassisch-elekstrostatisch behandelbar.

b) Adsorption von neutralen Molekülen an einer nicht polaren Oberfläche (z. B. Kohle); van der Waals'sche Kräfte, nur auf Grund der Wellenmechnanik zu behandeln (vgl. S. 143). Alle anderen Fälle werden mehr oder weniger beide Einflüsse zeigen; behandelt sind im vorstehenden (Kapitel X) nur die auf a) zurückgehenden Erscheinungen.

Atombau. Jedes Atom besteht aus einem Kern, dessen positive Ladung gleich der Ordnungszahl Z ist, und Z Elektronen. Der Zustand eines Elektrons ist durch 4 Quantenzahlen bestimmt (S. 288ff.); von diesem ist für die Chemie die Hauptquantenzahl die wichtigste.

Die Elektronen lassen sich auf Grund der verschiedenen Bindungsfestigkeit (gemessen durch die Ionisierungsarbeit I, d. h. die Arbeit, die zugeführt werden muß, um ein bzw. mehrere Elektronen zu entfernen) in Gruppen gleicher Hauptquantenzahl (vgl. S. 6) einteilen. (Der früher übliche Ausdruck Schalen wird besser vermieden, weil eine räumliche Abgeschlossenheit der einzelnen Gruppen nicht besteht). Ferner bezeichnen wir als Untergruppen (S. 291) Elektronen mit derselben Haupt- und Nebenquantenzahl.

Für die Chemie sind am wichtigsten die Elektronen mit der kleinsten Ionisierungsarbeit; das sind meist — aber nicht immer, vgl. S. 8 u. 20 über Ionen der seltenen Erden — die äußersten Elektronen.

Durch Aufnahme von Elektronen entstehen negative, durch Abgabe von Elektronen positive Ionen. Negative Ionen kennt man nur von den Elementen, die wenige Stellen vor einem Edelgase stehen (§ 4). Die bei der Aufnahme von Elektronen gewonnene Arbeit bezeichnet man als Elektronenaffinität E (§ 12 S. 57). Bei der Anlagerung des ersten Elektrons ist E im all-

gemeinen positiv; für die *Anlagerung* des 2., 3., . . . Elektrons ist immer Arbeit aufzuwenden (negativer Wert von E); vgl. S. 64ff.

Die Ionisierungsenergie I ist um so größer, je mehr Elektronen bereits abgespalten sind; besonders groß wird I, wenn das Elektron aus einer abgeschlossenen Konfiguration [Edelgaskonfiguration mit 8 (genauer 6 + 2, vgl. S. 292), Cuprotypus mit 18 Außenelektronen] abgespalten wird; vgl. § 4.

I ist den Spektren zu entnehmen, E dagegen vorläufig nur aus Kreisprozessen. Weiterhin vgl. über die Beziehungen zwischen E und I S. 57.

Atombindung vgl. unter Bindungsarten.

Atomgitter vgl. unter Gittertypen.

Bindungsarten. Chemische Bindung kann erfolgen (vgl. S. 10, § 50 u. 52):

1. Durch die Coulomb'sche Anziehung geladener Teilchen: Ionenbindung (z. B. NaCl).

Prinzipiell wesensgleich ist die Einwirkung von Ionen auf Dipole (z. B. $[Ba(NH_3)_6)]^{++}$, vgl. § 29) und von Dipolen auf Dipole [z. B. $(H_2O)_2$; vgl. unter Assoziation § 34].

Als ideale Ionenbindung könnte man Systeme aus starren, kugelförmigen Ionen betrachten; diese gibt es nicht. Es treten vielmehr stets Zusatzkräfte auf, die auf der „Polarisierbarkeit" (s. dieses) der Ionen bzw. Atome beruhen.

2. Durch die Einwirkung von neutralen Teilchen aufeinander.

a) Die Atombindung (z. B. H_2) ist wellenmechanisch als Resonanzerscheinung zu deuten (vgl. S. 296); die beiden Atombereiche sind nach erfolgter Bindung nicht mehr scharf gegeneinander abgegrenzt. Es ist dabei nicht unbedingt erforderlich, daß das fertige Molekül auch elektrisch symmetrisch, d. h. unpolar, ist; es kann auch polar sein, z. B. ein AgJ-Gasmolekül.

Atombindung kann sich erstrecken:

Auf ein Atompaar (z. B. H_2, JCl, AgJ).

Auf viele Atome (z. B. Metallkarbonyle, viele organische Verbindungen).

Auf das ganze Gitter (Diamant).

Als ideale Atombindung kann man vielleicht eine elektrisch-symmetrische, d. h. unpolare Atombindung bezeichnen; eine solche ist wahrscheinlich nur zwischen gleichen Atomen möglich; je stärker elektrisch unsymmetrisch, d. h. polar eine Atombindung ist, desto ähnlicher wird sie einer Ionenbindung.

b) Polarisationsbindung (kommt wahrscheinlich bei manchen gasförmigen Hydriden vor). Getrennte Atome, zwischen denen unpolare van der Waal'sche Kräfte herrschen (vgl. S. 143 u. S. 272).

c) Metallische Bindung. Die am lockersten gebundenen äußeren Elektronen bilden ein Elektronengas, in das positive Ionen eingebettet sind (vgl. S. 273).

Über Übergangserscheinungen zwischen den einzelnen Bindungsarten vgl. § 50.

Deformation vgl. unter Polarisation.

Dielektrizitätskonstante. Ist die Anziehung zweier geladener Körper im Vakuum gleich 1, so ist sie in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante K gleich 1/K.

Die Dielektrizitätskonstante wird benutzt zur Bestimmung der Molekularpolarisation $P = \frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{M}{d}$ (vgl. S. 195).

P ist bei dipolfreien Stoffen unabhängig von der Temperatur und dient dann zur Bestimmung der Polarisierbarkeit α (S. 86 u. S. 195). P ist in diesem Falle gleich R_∞, d. h. der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen.

Bei dipolhaltigen Stoffen ist P eine Funktion der Temperatur und stets größer als R_∞; aus der Temperaturabhängigkeit bzw. der Differenz $P - R_\infty$ berechnet man das permanente elektrische Moment p eines Moleküls (vgl. S. 196).

Dipolmoment. Elektrisch unsymmetrisch gebaute („polare") Moleküle besitzen ein Dipolmoment, elektrisch symmetrische („unpolare") Moleküle sind dipolfrei.

1. Der Dipol kann herrühren von einer unsymmetrischen Verteilung der Ladungen der Ionen; befindet sich eine positive Ladung Ze im Abstand d von einer negativen Ladung $-$Ze, so ist das Dipolmoment $p = Ze \cdot d$ (vgl. S. 82). Das gesamte von der Verteilung der Ionenladungen herrührende Moment einer Molekel ergibt sich durch die vektorielle Addition aller einzelnen von je einem Ionenpaar herrührenden Ladungsmomente.

2. Ist ein Atom oder Ion mit der Polarisierbarkeit α einem elektrischen Feld E ausgesetzt, so entsteht ein induziertes Moment $p_\alpha = \alpha \cdot E$ (vgl. unter Polarisation). Da in jedem aus Ionen aufgebauten Molekül jedes Ion der Wirkung der Ladungen der übrigen Ionen ausgesetzt ist, wird also in jedem Ion ein induziertes Moment p_α bestehen.

Das gesamte permanente Dipolmoment eines Gasmoleküls ergibt sich demnach als die vektorielle Summe aller Ladungsmomente und aller induzierten Momente (vgl. dazu z. B. S. 103, 110 sowie § 51).

Dissoziation. Unter Dissoziation verstehen wir in diesem Buche (im Gegensatz zur Spaltung, s. d.) die Zerlegung in geladene Bestandteile; die hierfür erforderliche Dissoziationsenergie ist gleich der Molekülenergie M (siehe dies!).

Elektronenaffinität (E) ist die bei der Anlagerung eines oder mehrerer Elektronen an ein neutrales Atom gewonnene Energie (vgl. auch unter Atombau).

Energiemaße. Über Energiemaße siehe die Lehrbücher der Physik. Wir geben hier nur einige Beispiele für die Beziehungen derjenigen Energiemaße untereinander, die wir besonders oft benutzen. Unsere Formeln, z. B. die S. 50 angegebene Näherungsformel für die Molekülenergie μ eines binären Moleküls aus einfach geladenen starren Ionen — ohne Berücksichtigung der Abstoßungsenergie — $\mu = e^2/r$ gibt μ in Erg pro Molekül, wenn e, die Ladung des Elektrons in elektrostatischen Einheiten ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.) und r in Zentimetern gemessen wird. Durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ erhält man die Molekülenergie M pro Gramm-Molekül in Erg pro Gramm-Molekül.

Umrechnungsfaktoren:

1 Erg $= 2{,}389 \cdot 10^{-11}$ kcal $= 1{,}039 \cdot 10^{-12}$ Elektronenvolt (über Elektronenvolt vgl. S. 49).

1 kcal $= 4{,}186 \cdot 10^{10}$ Erg $= 4{,}34_8 \cdot 10^{-2}$ E.-Volt.

1 E.-Volt $= 23{,}00$ kcal $= 9{,}62_8 \cdot 10^{11}$ Erg.

1 Erg pro Einzelmolekül $= 1{,}44_8 \cdot 10^{13}$ kcal/Gramm-Molekül bzw. $6{,}29 \cdot 10^{11}$ E.-Volt/Gramm-Molekül.

Beispiel: Die Molekülenergie eines binären Gasmoleküles mit einfach geladenen starren Ionen sei nach der allgemeinen Näherungsformel $\mu = e^2/r$ für $r = 2 \cdot 10^{-8}$ cm zu berechnen. Die Molekülenergie beträgt pro Einzelmolekül $\frac{(4{,}77 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}13_8 \cdot 10^{-11}$ Erg/Einzelmolekül bzw. $1{,}13_8 \cdot 10^{-11} \cdot 1{,}44_8 \cdot 10^{13} = 165$ kcal/Gramm-Molekül bzw. $1{,}13_8 \cdot 10^{-11} \cdot 6{,}29 \cdot 10^{11} = 7{,}16$ E.-Volt/Gramm-Molekül.

Gitterenergie. Die Gitterenergie U wird gewonnen, wenn ein Gramm-Molekül des festen Stoffes aus den gasförmig gedachten Ionen gebildet wird (vgl. S. 51).

Gitterklassen. Über die Gitterklassen gibt die nachstehende Tabelle Auskunft.

Gitterklassen.

<table>
<tr><td></td><td></td><td colspan="2">Gitterbestandteile untereinander gleich</td><td colspan="3">Gitterbestandteile untereinander verschieden</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Kristallbau bzw. Kristallkräfte in allen drei Richtungen wesensgleich</td><td rowspan="2">Gitterbestandteile einfach (Atome oder Ionen). Koordinationsgitter</td><td colspan="2" rowspan="2">Atomgitter:
a) Argon
b) Diamant
c) Metalle</td><td colspan="2">geladen</td><td>ungeladen</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ionengitter [NaCl]</td><td>intermetallische Verbindungen[1] und Mischkristalle wie [NaK]</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Gitterbestandteile zusammengesetzt (Moleküle oder Komplexionen)</td><td colspan="2">Molekülgitter</td><td colspan="2">Komplexionengitter</td><td rowspan="2">Stoffe wie Methan-Hydrat</td></tr>
<tr><td>Moleküle aus gleichen Atomen [H_2]</td><td>Moleküle aus verschiedenen Atomen bzw. Ionen [CCl_4]</td><td>Komplexe aus Ionen: [$(NH_4)_2 \cdot SnCl_6$]</td><td>Komplexe aus Ion plus neutralen Molekülen [$\{Cu(NH_3)_4\}SO_4$]</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Kristallbau und -kräfte in zwei Richtungen anders als in der dritten</td><td>Schichtengitter</td><td colspan="2">Graphit</td><td colspan="3">Cadmiumjodid</td></tr>
<tr><td colspan="6">Hochmolekulare organische Stoffe</td></tr>
</table>

[1]) Die intermetallischen Verbindungen haben gelegentlich schon salzartige Eigenschaften und wären dann richtiger unter „Ionengitter" zu registrieren; vgl. auch Anm. 2 S. 273. Auch zwischen Atom- und Ionenbindung ist nicht immer sicher zu unterscheiden, z. B. bei AgJ, ZnO, vgl. S. 275.

Gittertypen. Die wichtigsten Gittertypen der einfachen Verbindungen sind:

Allgemeine Formel:		X Y	X Y_2
Koordinationszahl von X:	8	CsCl (S. 43)	Ca F_2 (S. 48)
„ „ „	6	NaCl (S. 41)	TiO_2 (S. 48)
„ „ „	4	Zinkblende bzw. Wurtzit (S. 44)	Cu_2O (S. 132)

Hydratationsenergie. Die Hydratationsenergie H gibt die Arbeit, die gewonnen wird, wenn ein gasförmiges Ion in sehr viel Wasser gebracht wird (vgl. S. 203).

Ionenbindung s. unter Bindungsarten.

Ionengitter s. unter Gitterklassen.

Ionenradien. Es ist prinzipiell unmöglich, die wahre Größe eines Ions (Raumerfüllung) genau anzugeben; es lassen sich aber empirisch Wirkungsradien ermitteln.

In Kristallen sind die empirisch gefundenen Abstände in erster Näherung additiv aus der Summe der empirischen Ionenradien (nach Bragg, Goldschmidt bzw. Pauling) zu berechnen (vgl. S. 32). Polarisation verkleinert die Abstände; daher sind die Radien für die Koordinationszahl 8 (kleinste Polarisationsenergie) am größten, für kleinere Koordinationszahlen (größere Werte der Polarisationsenergie) kleiner (vgl. S. 132). Die in Tabelle 3 S. 36 angegebenen Werte von Goldschmidt und Pauling gelten für die Koordinationszahl 6.

Die Radien bestimmen neben den Gitterabständen auch die Gittertypen; besonders wichtig sind folgende Regeln (vgl. S. 43):

1. Entgegengesetzt geladene Ionen nähern sich bis zur Berührung;

2. Die Zahl der um ein Zentralion gelagerten Ionen ist so groß, wie es möglich ist, ohne Regel 1 zu verletzen.

Diese Regeln gelten aber nur dann streng, wenn die Polarisationseinflüsse gering sind.

Ionisierungsenergie. Die Ionisierungsenergie I gibt die Arbeit, die erforderlich ist, um von einem Atom ein oder mehrere Elektronen abzuspalten (vgl. auch unter Atombau).

Komplexenergie. Die Komplexenergie (μ eines einzelnen Komplexes, M eines Mols) gibt die Arbeit, die bei der Bildung des Komplexes aus den gasförmigen Bestandteilen gewonnen wird (vgl. auch „Molekülenergie“ sowie S. 154).

Koordinationsgitter s. unter Gitterklassen.

Koordinationszahl. Die Koordinationszahl gibt die Anzahl der um ein Zentralatom oder Ion im gleichem oder nahezu gleichem Abstande befindlichen Ionen, Atome oder Moleküle (vgl. S. 44 u. 156, § 28).

Die Koordinationszahl wird durch energetische und räumliche Faktoren bestimmt (vgl. dazu S. 43 u. S. 129 für Gitter, S. 158ff. für Einzelkomplexe).

Metallische Bindung s. unter Bindungsarten.

Molekülenergie. Die Molekülenergie (μ für ein Einzelmolekül, M für ein Gramm-Molekül) gibt die Arbeit, die bei der Bildung eines gasförmigen Moleküls aus den ebenfalls gasförmigen Ionen gewonnen wird. Es sind mit Absicht dieselben Bezeichnungen wie für die Komplexenergie gewählt, weil diese beiden Begriffe grundsätzlich gleich sind. Der Unterschied ist nur der, daß das Molekül ungeladen, der Komplex dagegen geladen ist.

Molekülgitter s. unter Gitterklassen.

Molekularpolarisation s. unter Dielektrizitätskonstante und unter Polarisation.

Molekularrefraktion s. unter Dielektrizitätskonstante und unter Polarisation.

Polarisation. Bringt man ein Atom oder Ion in ein elektrisches Feld, so wird ein Dipolmoment p_α induziert. Dieses ist bei nicht zu großen Werten von E (vgl. aber S. 209) der Feldstärke E proportional: $p_\alpha = \alpha \cdot E$ (vgl. S. 82). Die Konstante α bezeichnet man als Polarisierbarkeit (oder weniger gut, vgl. S. 56, Anm. 1 u. S. 84, als Deformierbarkeit). α ist um so größer, je weniger fest die äußeren Elektronen gebunden sind; α wächst, gleiche Elektronenkonfiguration vorausgesetzt, mit dem Volumen.

Die Größe von α bestimmt man aus der Molekularpolarisation (vgl. S. 195) bzw. der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen (vgl. S. 86) oder aus den Spektren (vgl. S. 84).

Die Polarisierbarkeit ist für folgende Fragen von Bedeutung:

1. Durch die Polarisierbarkeit kann auf wellenmechanischer Grundlage eine Erklärung der van der Waals'schen Kräfte, soweit sie nicht auf permanente Pole zurückgehen, erfolgen (vgl. S. 143).

2. Ionen erzeugen in benachbarten Atomen oder Ionen ein Dipolmoment (vgl. S. 83); ist das betreffende Atom (oder Ion) symmetrisch von Ionen umgeben, so ist die Gesamtwirkung klein, weil die Felder der einzelnen Ionen sich nahezu (aber nicht ganz, vgl. § 23) aufheben; bei einseitiger Wirkung eines Ions (z. B. in gasförmigen Molekülen, Molekülgittern, Komplexionen) ist das erzeugte Dipolmoment von großer Bedeutung, denn es verstärkt die Bindung (vgl. Kapitel V u. § 30).

Auch neutrale Atome oder Moleküle können durch Polarisation an Ionen gebunden werden (z. B. J_2 im J_3^--Ion; vgl. S. 174 u. § 47).

Dipole induzieren in Nachbaratomen oder Molekülen ebenfalls Dipole; auf die Weise kann ebenfalls Bindung eintreten (vgl. z. B. die Edelgashydrate, S. 176).

Polarisation und Molekülform (vgl. S. 104): Ist das Zentralatom wenig polarisierbar, die Außenionen dagegen stark so bleibt die Molekülform so, als ob starre Ionen vorlägen (z. B. CCl_4; vgl. S. 104); ist das Zentralion dagegen stärker polarisierbar

so entstehen unsymmetrische Molekülformen: H_2O, NH_3 (vgl. § 20 u. 21).

Polarisation und Kristallform: Sind die Ionen wenig polarisierbar, so wird die Kristallform von dem Verhältnis der Ionenradien bestimmt (§ 11; s. auch unter Ionenradien); sind die Ionen dagegen stark polarisierbar, so wird:

a) bei Koordinationsgittern die Koordinationszahl verkleinert (§ 23) bzw.

b) Übergang von Koordinationsgittern in Schichten- und Molekülgitter verursacht (§ 22).

Polarisationsbindung s. unter Bindungsarten.

Potentielle Energie und Potential. Unter potentieller Energie φ (oft abgekürzt Potential) eines Ions in bezug auf ein anderes (vgl. S. 50) versteht man die Änderung des Energieinhalts, die eintritt, wenn sich die beiden Ionen aus unendlicher Entfernung bis zum Abstande r nähern; der Energieinhalt im Abstand Unendlich wird gleich Null gesetzt. Sind die Ionen gleich geladen, so ist φ positiv, sind sie entgegengesetzt geladen, wird φ negativ.

Bei der Annäherung zweier entgegengesetzt geladenen Ionen (mit den Ladungen $+ Ze$ und $- Ze$) bis zu dem Gleichgewichtsabstand r_{Gl} wird die Molekülenergie $\mu = Z^2 \cdot e^2/r_{Gl.}$ abgegeben; um diesen Betrag nimmt der Energieinhalt ab, d. h. $\varphi = -\mu$.

In gleicher Bedeutung spricht man von der potentiellen Energie zweier Moleküle in bezug aufeinander, einer adsorbierten Molekülschicht in bezug auf eine Oberfläche usw.

Das Potential φ eines Einzelions mit der Ladung $+ Ze$ im Abstande r ist $+ Ze/r$. Man kommt also zur potentiellen Energie in bezug auf ein zweites Ion im Abstande r, wenn man das Potential des ersten Ions mit der Ladung des anderen multipliziert.

Schichtengitter s. unter Gitterklassen.

Spaltung. Unter Spaltung verstehen wir (im Gegensatz zur Dissoziation) die Zerlegung in ungeladene Bestandteile (vgl. S. 49); die hierfür aufzuwendende Energie wird als Spaltungsenergie D bezeichnet; z. B. D_{Cl_2} (S. 57).

Berichtigung.

S. 6, letzte Zeile des ersten Abschnitts: statt S. 52 lies § 52.

S. 84, 2. und 4. Zeile: hinter φ fehlt das Gleichheitszeichen.

S. 142: vor $\frac{\overline{\alpha}}{2} E^2$ bzw. $\frac{\overline{\alpha}}{2} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$ fehlt das Minuszeichen.

S. 202, 2. Abs. Zeile 6:
Statt: durch Assoziation „vergrößert", lies „verkleinert"
Zeile 7 statt „abnehmen" lies „zunehmen"

S. 215, Zeile 2 statt

$$\left(1 - \frac{1}{K}\right) \int_{r_J}^{3 r_J} \frac{e^2}{2 r} dr \quad \text{lies} \quad \left(1 - \frac{1}{K}\right) \int_{r_J}^{3 r_J} \frac{e^2}{2 r^2} dr$$

S. 245, § 45, Zeile 6: statt „diejenigen Ionen" lies „diejenigen positiven Ionen".

Einleitung.

§ 1. Das große Problem in der Chemie ist noch immer der Valenzbegriff. Schon Berzelius hatte sich ausführlich mit der Frage beschäftigt, wodurch eigentlich die chemische Bindung zustande kommt; er glaubte sie befriedigend durch die Hypothese lösen zu können, daß die Bindung zwischen zwei Atomen im Molekül durch die Anziehungskraft entgegengesetzt geladener Teile der Atome aufeinander verursacht sei.

Gegen diese Auffassung wurden eine große Anzahl Bedenken geltend gemacht, die schließlich dazu führten, daß die Vorstellung von Berzelius beinahe ganz vergessen wurde und einem ganz anderen Bild von der chemischen Bindung Platz machte.

Vor allem entwickelte sich unter dem Einfluß der organischen Chemie die Vorstellung, daß die Valenz als eine ihrem Wesen nach unbestimmte, aber gerichtete Kraftwirkung aufgefaßt werden müßte, die von festen Punkten der Atome ausgehe.

Diese Auffassung hat in der organischen Chemie eine große Rolle gespielt, vor allem, nachdem durch van't Hoff und Le Bel gezeigt worden war, daß vier mit einem Kohlenstoffatom verbundene Atome tetraedrisch um dieses angeordnet sind. Nach der Auffassung von der gerichteten Valenz würde man hieraus schließen, daß die vier Valenzkräfte von vier Punkten des Kohlenstoffatomes ausgehen, die den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders entsprechen. Wie sehr man von der Realität dieser gerichteten Valenzkraft überzeugt war, sieht man aus der sogenannten Spannungstheorie von von Bayer; diese erklärt die Unstabilität der mehrfachen Kohlenstoffbindung bekanntlich durch die Spannung, die durch das Abbiegen der Valenzkräfte aus ihrer natürlichen Richtung entsteht. Obwohl diese Theorie viele Erscheinungen, wie z. B. die Stabilität des Kohlenstoff-Fünfringes, verständlich macht, kann doch das starre System der gerichteten Valenz nicht aufrecht erhalten werden; denn für beinahe alle anderen Verbindungen als die des Kohlenstoffs bringt diese Vorstellung sehr große Schwierigkeiten mit sich. Bei den anderen Elementen ist ja im allgemeinen von einer konstanten Wertigkeit keine Rede. Wenn man nicht für eine Verbindung wie Chlorheptoxyd die höchst unwahrscheinliche Strukturformel

$$Cl—O—O—O—O—O—O—O—Cl$$

annehmen will, muß man dem Chlor in dieser Verbindung die Wertigkeit 7 zuerkennen, während es in den Chloriden einwertig ist!

Man könnte allenfalls sagen, daß jedes Element durch eine höchste Wertigkeitsstufe charakterisiert ist; jedoch auch dies führt zu großen Schwierigkeiten. Während man z. B. dem Bor auf Grund der einfachen Borverbindungen, wie etwa BCl_3, Dreiwertigkeit zuerkennen muß, so würde nach diesem starren Wertigkeitsprinzip aus der Existenz von Verbindungen wie KBF_4 folgen, daß Bor auch fünfwertig sein könne — es sei denn, man rührte an der gut gesicherten Einwertigkeit von Kalium und Fluor. Zu denselben Widersprüchen kommt man bei allen sogenannten Komplexverbindungen.

Die Untersuchung dieser Komplexverbindungen durch Werner und seine Mitarbeiter hat dann auch mit größter Bestimmtheit die Unhaltbarkeit der Theorie von der gerichteten Valenz ergeben. Werner hat dann bekanntlich eine neue Valenztheorie entwickelt, wobei neben den allgemein anerkannten Hauptvalenzen eine Anzahl von Nebenvalenzen eingeführt wurde. Diese Theorie hat Werner selbst in seinem bekannten Werke: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie" dargelegt, dessen erste Auflage 1905 erschien. Für die Summe von Haupt- und Nebenvalenzen, die ein bestimmtes Atom betätigen kann, stellte Werner eine Anzahl von Regeln auf, die anzugeben ermöglichen, mit wieviel Atomen eines anderen Elementes ein bestimmtes Atom verbunden sein kann. Werner gelang es auf diese Weise, die gewaltige Zahl der Komplexverbindungen mit den gewöhnlichen Verbindungen in einem einzigen großen System zu vereinigen. Die prinzipielle Verschiedenheit zwischen Komplex- und Nicht-Komplexverbindungen fällt dadurch fort. Eins der wichtigsten Resultate Werners ist wohl der an Hand einer ganzen Anzahl von Beispielen geführte Nachweis, daß es keinen einzigen prinzipiellen Unterschied zwischen der Formulierung von Komplexen wie KBF_4 oder K_2PtCl_4 und von Sauerstoffsalzen wie $CaSO_4$ oder K_2SO_4 gibt. Der Umstand, daß zufällig bei den Sauerstoffsalzen die Möglichkeit bestand, mit den bekannten Valenzen eine Strukturformel aufzustellen, während dies bei den Halogenkomplexen nicht möglich war, ist der Grund dafür gewesen, weshalb man lange Zeit die tiefgehende Analogie zwischen den beiden Gruppen übersehen hat, welche in den letzten Jahren vor allem durch Röntgenuntersuchungen überzeugend bewiesen wurde.

Von wie großer Bedeutung die Theorie von Werner auch gewesen sein mag und noch ist, so bleibt sie doch insofern unbefriedigend, als sie sich über das Wesen der Valenz ganz und gar nicht äußert.

In dieser Beziehung bedeutet eine neue, von Kossel 1916 aufgestellte

und in den darauffolgenden Jahren ausgearbeitete und weiterentwickelte Theorie einen sehr wesentlichen Fortschritt. Kossel nimmt in einer modifizierten Form die alte Idee von Berzelius wieder auf und betrachtet die chemische Bindung als eine elektrostatische Erscheinung. Es wird angenommen, daß z. B. im Natriumchlorid sowohl Natrium als auch Chlor als einfach geladene Ionen auftreten, die einander infolge ihrer entgegengesetzten Ladungen anziehen. Damit werden die Bindungsenergie, die Dissoziationsenergie und somit auch die Bildungswärme prinzipiell berechenbar, was bei keiner der früheren Valenztheorien möglich war.

Wieweit diese Vorstellung richtig ist, kann allein die Erfahrung lehren. Aus dem sehr einfachen Molekülmodell, das Kossel aufgestellt hat, können unmittelbar eine Anzahl von Moleküleigenschaften entnommen werden. Im folgenden wird sich herausstellen, daß außer der bereits genannten Dissoziationsenergie und der Bildungswärme auch der Kristallbau, die Flüchtigkeit, das Dissoziationsvermögen und die verschiedenen Arten von Komplexbildung aus diesen Molekülmodellen abgeleitet werden können.

Wir wollen uns hier nicht mit der Frage beschäftigen, inwieweit bereits schon vor Kossel ähnliche Ideen entwickelt sind, so z. B. in den Valenztheorien von Abegg, Stark[1]), Lewis oder Langmuir. Im folgenden werden wir die Entwicklung der Kossel'schen Ideen näher verfolgen und ihren Konsequenzen für die Chemie nachgehen.

1) Namentlich der Anteil von J. Stark ist oft übersehen worden. Es ist aber bemerkenswert, wieviele Anklänge an die allerneuesten Ergebnisse man schon in den mehr als 20 Jahre zurückliegenden Arbeiten von Stark findet!

Kapitel I.

Ionentypen.

§ 2. Die Bohr'sche Atomtheorie und das Periodische System der Elemente.

Die Valenztheorie von Kossel ist in engem Zusammenhange mit der Atomtheorie[1]) entwickelt worden. Nach der Auffassung von Thomson, Rutherford und Bohr besteht ein Atom aus einem positiv geladenen Kern, um den herum sich eine Anzahl von Elektronen befindet. Da ein Atom ein im ganzen neutrales System ist, muß naturgemäß die Ladung des Kerns gleich der Zahl der Elektronen sein. Die Elektronenzahl beträgt beim Wasserstoff 1, die größte Anzahl (92) tritt beim Uran auf. Im Laufe der Jahre sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Elektronenanzahl und damit auch der Kernladungszahl der einzelnen chemischen Elemente bekannt geworden. Diese haben ergeben, daß die Kernladungszahl eine für jedes Atom höchst charakteristische Größe ist. Ordnet man alle bekannten Elemente nach steigenden Werten der Kernladung in eine Reihe ein, so kommen alle Werte der Kernladung von 1 bis 92 vor, mit Ausnahme von 85 und 87.

Durch verschiedene Prozesse können aus den Atomen Elektronen entfernt werden. Dabei muß die Anziehung dieser Elektronen durch den Kern überwunden werden; es wird daher stets einen erheblichen Energiebetrag kosten, um ein oder mehrere Elektronen aus dem Atom zu entfernen, d. h. das Atom zu ionisieren. Nach Bohr ist es nun möglich,

---

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1924. Wellenmechanischer Ergänzungsband 1929. H. A. Kramers und H. Holst, Das Atom und die Bohr'sche Theorie seines Baues, deutsch von F. Arndt, Berlin 1925. Eine gute ausführliche Darstellung findet man bei E. Rabinowitsch und E. Thilo, Periodisches System, Stuttgart 1930. Wir verzichten darauf, die neuere Entwicklung der Atomtheorie zu berücksichtigen, wie sie in der Wellenmechanik ihren Ausdruck findet, (vgl. allerdings Kapitel XI), da die Bohr'schen Ergebnisse, soweit sie uns hier interessieren, dadurch nicht berührt werden. Das Bohr-sche Modell ist wegen seiner großen Anschaulichkeit für den Chemiker besonders nützlich.

die Größe dieses Energiebetrages aus den Spektren abzuleiten. Den Zusammenhang zwischen dem Bau der Spektren und der Struktur der Atome kann man sich am besten an Hand des Wasserstoffatomes klarmachen. Bei einem Wasserstoffatom, das der Einwirkung aller äußeren Einflüsse entzogen ist, muß man einen ganz bestimmten Energiebetrag aufwenden, um das Elektron vom Kern zu trennen. Jedoch kann das Atom durch den Einfluß von Licht passender Wellenlänge oder durch Zusammenstoß mit anderen Atomen oder Elektronen in einen Zustand geraten (angeregter Zustand im Gegensatz zu dem oben genannten Normalzustand), in dem die Trennung von Kern und Elektron geringere Energie erfordert. In diesem angeregten Zustand ist mithin der Energieinhalt (E_1) des Atoms größer als im Normalzustand (E_0).

Nun gibt es für jedes Atom eine ganze Reihe von angeregten Zuständen, deren nach steigender Größe geordnete Energien man folgendermaßen darstellen kann:

$$E_1,\ E_2,\ E_3,\ \ldots\ E_n\ \ldots\ E_\infty\,.$$

Diese angeregten Zustände haben die Eigenschaft, daß sie spontan in den Normalzustand übergehen können; dabei senden sie monochromatisches Licht aus, dessen Frequenzen $\nu_1,\ \nu_2,\ \nu_3\ \ldots\ \nu_n\ \ldots\ \nu_\infty$ (Hauptserie des Spektrums) nach Bohr die Gleichung erfüllen:

$$E_n - E_0 = h\,\nu_n\,.$$

Hierin ist h die bekannte Planck'sche Konstante.

In dem von Bohr für Wasserstoff entwickelten Atommodell läuft das Elektron in Bahnen um den Kern, deren mittlerer Abstand in einem angeregten Zustand größer ist als im Normalzustand. Je höher der angeregte Zustand ist, desto weiter ist das Elektron vom Kern entfernt und desto mehr ist es seinem Einfluß entzogen. Mit zunehmenden Werten für n nähert sich also der Zustand im Grenzfalle dem einer völligen Trennung von Kern und Elektron. Der Zustand E_∞ bedeutet demnach, daß das Atom vollkommen ionisiert ist.

Auch über den Übergang vom Zustand vollkommener Ionisierung in den Normalzustand gibt eine Linie im Spektrum Auskunft, deren Frequenz gegeben wird durch:

$$E_\infty - E_0 = h\,\nu_\infty\,.$$

Diese Frequenz ν_∞ ist die größte, die in dem Spektrum dieses Atoms vorkommen kann. Durch Multiplikation dieser Grenzfrequenz der Hauptserie mit der Planck'schen Konstanten h erhält man den Wert für die Ionisierungsenergie $E_\infty - E_0$, den wir in Zukunft mit I bezeichnen werden.

So ist die Möglichkeit gegeben, für jedes Elektron eines Atoms die Arbeit zu berechnen, die geleistet werden muß, um es aus dem Atom zu entfernen. Es stellt sich heraus, daß in den Atomen mit mehr als einem Elektron im allgemeinen für die verschiedenen Elektronen sehr verschiedene Energiebeträge nötig sind. Auf Grund dieser Energiebeträge können die Elektronen in Gruppen eingeteilt werden. So enthalten alle Atome, außer Wasserstoff, eine Gruppe von 2 sehr fest gebundenen Elektronen (K-Gruppe). Bei allen Atomen, deren Kernladung größer als 10 ist, finden wir neben diesen 2 Elektronen eine weitere Gruppe von 8 zusammengehörigen Elektronen (L-Gruppe). Bei den Atomen mit höheren Kernladungen folgen dann nacheinander die M-, N-, O- und P-Gruppe. Diese können, wie spätere theoretische Betrachtungen ergeben haben, insgesamt 18, bzw. 32, bzw. 50, bzw. 72 Elektronen enthalten. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß Elemente mit vollständig besetzten O- und P-Gruppen nicht bekannt sind (vgl. auch S. 52).

Bohr ist es gelungen, für alle Atome die Verteilung der Elektronen über die verschiedenen Gruppen anzugeben; dabei wurde in der Hauptsache von spektroskopischen Ergebnissen Gebrauch gemacht. Diese Verteilung ist in Tabelle 1 angegeben.

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß beim He die K-Gruppe völlig besetzt ist. Beim folgenden Element, Li, beginnt die L-Gruppe. Diese kann natürlich erst beim Neon vollständig sein, kommt aber dann weiter bei allen Elementen vor.

Nach dem Neon beginnt die M-Gruppe, die beim Argon 8 Elektronen enthält. Nun gehört Argon zu den Edelgasen. Da sich, wie wir sahen, beim Neon, dem vorhergehenden Edelgase, ebenfalls 8 Elektronen in der äußersten Gruppe befinden, drängt sich die Vermutung auf, daß der Edelgascharakter gerade mit dieser Konfiguration von 8 Elektronen verknüpft ist; in Übereinstimmung hiermit zeigt sich, daß sich auch bei den folgenden Edelgasen 8 Elektronen in der äußersten Gruppe befinden. Weiterhin sehen wir, daß sich bei Elementen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften (Li und Na, Be und Mg usw. bis F und Cl) stets eine gleiche Anzahl von Elektronen in der äußersten Schale befindet; bereits hieraus können wir den Schluß ziehen, daß das chemische Verhalten durch die Zahl der in der äußersten Gruppe befindlichen Elektronen bestimmt wird. (Wenn wir hier von der äußersten Gruppe sprechen, so denken wir dabei an die Auffassung von Bohr. Mit Rücksicht auf die neuere Entwicklung der Atomtheorie spricht man vielleicht besser von der Gruppe, deren Elektronen die kleinste Ionisierungsenergie besitzen. Der Einfachheit halber wollen wir im folgenden die

Tabelle 1.

Perioden	K	L	M	N	O	P	Q	
H → He	1 → 2							Vorperiode
Li → Ne	2	1 → 8						1. Periode
Na → A	2	8	1 → 8					2. Periode
K → Ca	2	8	8	1 → 2				
Sc → Ni	2	8	8 + (1 → 8)	2				3. Periode
Cu	2	8	18	1				
Cu → Kr	2	8	18	1 → 8				
Rb → Sr	2	8	18	8	1 → 2			
Y → Pd	2	8	18	8 + (1 → 8)	2[1])			4. Periode
Ag	2	8	18	18	1			
Ag → X	2	8	18	18	1 → 8			
Cs → Ba	2	8	18	18	8	1 → 2		
(Seltene Erden) La → Cp	2	8	18	18+(0 → 14)	8 + 1	2		
Hf → Pt	2	8	18	32	8 + (2 → 8)	2		5. Periode
Au	2	8	18	32	18	1		
Au → Nt	2	8	18	32	18	1 → 8		
87 → Ra	2	8	18	32	18	8	1 → 2	6. Periode
Ac → U	2	8	18	32	18	8 + 3 → 6		(unvollst.)

1) In der Reihe Y bis Pd besitzen einige Elemente nur ein O-Elektron; diese haben dann ein N-Elektron mehr. Etwas ähnliches ist auch beim Cr der Fall, wo wir nur ein N-Elektron finden. Wegen dieser Abweichungen vgl. F. Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente; Berlin, Julius Springer 1927, sowie § 52.

Ausdrücke „Außengruppe" und „Außenelektronen" in diesem Sinne gebrauchen.)

Nach dem Argon beginnt der Aufbau der N-Gruppe. Nachdem aber von dieser beim Ca 2 Elektronen angelagert sind, bleibt die neue Gruppe vorläufig auf diese Anzahl beschränkt; die bei den folgenden Elementen neu hinzukommenden Elektronen werden in die noch nicht vollzählige M-Gruppe eingefügt, bis diese mit 18 Elektronen vollständig geworden ist. Erst hiernach wird die N-Gruppe wieder weiter ausgebaut, bis bei Krypton wieder ein Edelgas mit 8 Außen-Elektronen entstanden ist.

Die hier gegebene Reihenfolge der Elemente stimmt, wie wir sehen, völlig mit dem bekannten Periodischen System von Mendelejeff und Lothar Meyer überein[1]). Die erste Periode, die vom He bis zum Ne verläuft, entspricht also dem Aufbau und der Vollendung der L-Gruppe, die zweite dem Beginn und dem vorläufigen Abschluß der M-Gruppe; die dritte, bekanntlich eine große Periode, entsteht durch den Aufbau der N-Gruppe bis zu einem vorläufigen Abschluß, der vom Ca bis zum Cu durch die Vollendung der M-Gruppe unterbrochen wird. Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß eine deutliche Analogie zwischen den Elementen der zweiten und dritten Periode nur für die beiden ersten (K und Ca) und die letzten Elemente zu erwarten ist. Die Vollendung der M-Gruppe ist bereits beim Cu zustande gekommen, weil inzwischen noch eins von den beiden N-Elektronen in die M-Gruppe übergegangen ist.

In der vierten Periode beginnt nun der Aufbau der O-Gruppe; aber bereits beim Y werden die neu hinzukommenden Elektronen zum weiteren Ausbau der N-Gruppe benutzt, die vorläufig bis zu 18 Elektronen aufgefüllt wird. Hierauf folgt dann der weitere Ausbau der O-Gruppe, sodaß bei dem Edelgas Xenon wieder die für die Edelgasatome typischen 8 Elektronen beieinander sind. Mit dem Caesium beginnt der Aufbau der P-Gruppe, der aber, gerade wie bei den vorhergehenden Alkalimetallen, sehr bald aufhört, weil die O-Gruppe weiter ausgebaut wird. Aber auch der Ausbau dieser Gruppe kommt unmittelbar wieder zum Stillstand, weil nun erst die N-Gruppe völlig aufgefüllt wird. Nun sahen wir bereits, daß die chemischen Eigenschaften durch die Außenelektronen bestimmt werden. Bei der genannten Vollendung der N-Gruppe bleibt aber die Peripherie des Atoms nahezu unverändert, und wir müssen daher erwarten, daß die chemischen Eigenschaften solange nahezu die gleichen bleiben werden, bis diese Gruppe vollständig ist.

---

1) Die Edelgase sind allerdings erst nach Aufstellung dieses Systems entdeckt worden.

Aus dem von Bohr gegebenen Schema folgt also ungezwungen das Bestehen einer Gruppe von 14 Elementen, welche in ihren chemischen Eigenschaften nur ganz wenig voneinander abweichen, nämlich der Gruppe der seltenen Erden. Erst mit 32 Elektronen ist die N-Gruppe vollständig, und nun kann der Ausbau der nächst äußeren Gruppe, der O-Elektronen, fortgesetzt werden. Ebenso wie in allen vorhergehenden Fällen wird diese Gruppe bis zu 18 Elektronen aufgebaut; erst dann wird die äußerste Gruppe, die P-Gruppe, bis zu 8 Elektronen erweitert.

Wie dann der Aufbau weitergeht, wissen wir nicht genau, weil von der folgenden Gruppe nur 5 Elemente bekannt sind.

§ 3. Die Kossel'sche Hypothese.

Bei näherer Betrachtung des Baues der Edelgasatome sehen wir, daß beim He und Ne die Atome aus vollständigen Elektronengruppen aufgebaut sind, während bei den schwereren Edelgasen die äußerste Gruppe mit 8 Elektronen wenigstens zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen ist.

Nach Kossel[1]) stellen die Gruppe von 2 Elektronen, wie wir sie beim He antreffen, und die Gruppen von 8 Elektronen bei den übrigen Edelgasen sehr stabile Systeme vor. Diese Stabilität äußert sich nicht nur darin, daß es — wie aus den Spektren folgt — schwierig ist, ein Elektron von den Edelgasatomen zu entfernen, sondern auch darin, daß andere Atome darnach streben, diese Edelgaskonfiguration zu erreichen, d. h. einen Überschuß an Elektronen abzustoßen oder einen Fehlbetrag von außen aufzufüllen.

So kann z. B. ein Cl-Atom einen edelgasähnlichen Bau erreichen, wenn es noch ein Elektron bindet; ein Natriumatom dagegen kann nur durch Abgabe eines Elektrons in diesen Zustand kommen. Durch diese Vorgänge sind aber die Atome nicht mehr neutral geblieben, das Cl-Atom ist ein negatives, das Na-Atom ein positives Ion geworden. Diese Ionen werden einander anziehen; nach Kossel ist nun die Kraft, die im Chlornatrium-Molekül die Atome aneinander knüpft, nichts anderes als diese elektrostatische Anziehung. Analog wird ein Molekül Magnesiumoxyd zustande kommen. Hierbei werden, da Magnesium und Sauerstoff im Periodischen System zwei Stellen von einem Edelgas entfernt stehen, beide Ionen eine doppelte Ladung annehmen. Dasselbe gilt natürlich auch von den Sulfiden und Seleniden; wie Magnesium verhalten sich die anderen Erdalkalimetalle. So können wir sofort den Bau von

1) Ann. Physik 49, 229 (1916).

einer ganzen Reihe von Verbindungen übersehen. Diese Art der Bindung wollen wir als Ionenbindung bezeichnen. Eine derartig einfache Bindung dürfen wir für eine Verbindung aber nur dann annehmen, wenn die Eigenschaften zeigen, daß tatsächlich die verschiedenen Bestandteile entgegengesetzte Ladung tragen. Bei den eben angeführten Beispielen wird hiergegen kein Bedenken erhoben werden; wir wissen, daß derartige Verbindungen in Lösungen in zwei entgegengesetzt geladene Ionen zerfallen; es ist daher nicht allzu gewagt, anzunehmen, daß die Atome diese Ladungen bereits im Molekül besitzen.

Gehen wir dagegen ins andere Extrem über und überlegen, welche Kräfte die Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen im Wasserstoffmolekül zustande bringen oder welcher Art die Bindung der Atome im Chlormolekül ist, so müssen wir sofort zugeben, daß hier die Vorstellung von einer entgegengesetzten Ladung der Bestandteile unüberwindliche Schwierigkeiten mit sich bringt. Hier handelt es sich vielmehr um eine ganz andere Bindungsart, die Atombindung, mit der wir uns im Kapitel XI kurz befassen werden.

Die Zuordnung einer Verbindung zu einer bestimmten Bindungsart[1]) ist z. Z. nicht überall mit Sicherheit möglich. So scheint z. B. für Verbindungen wie CCl_4, $SnCl_4$, NH_3 ein Aufbau aus entgegengesetzt geladenen Ionen ziemlich unwahrscheinlich. Andererseits zeigen diese Verbindungen aber z. T. auch Eigenschaften, die sie von der typischen Atombindung unterscheiden. Wir werden sehen, daß durch logischen Ausbau der Kossel'schen Vorstellungen über die Ionenbindung für den allergrößten Teil dieser Verbindungen auch ohne neue Hypothesen ein befriedigendes Bild der chemischen Bindung erhalten werden kann, das durchaus imstande ist, eine Reihe von Eigenschaften dieser Verbindungen zu erklären. Wahrscheinlich würde man allerdings diese Verbindungen auch als Übergänge von der Atom- zur Ionenbindung darstellen können. Die Theorie der Atombindung ist aber z. Z. noch so wenig entwickelt, daß diese zweite Auffassung nur in Einzelfällen rechnerisch behandelt werden kann (Näheres Kapitel XI).

Neben diesen beiden Bindungsarten kennen wir als eine dritte noch die metallische Bindung[2]), die bei den reinen Metallen und, etwas

---

1) In einzelnen Fällen scheint diese Zuordnung auf Grund der photochemischen Zerlegung von Gasmolekülen möglich; über die fundamentalen Arbeiten von Franck findet man eine Zusammenfassung Z. Elektrochem. 36, 581 (1930). Allgemein ist eine solche eindeutige Zuordnung z. Z. noch nicht durchführbar; vgl. W. Klemm, Z. Elektrochem. 36, 704 (1930).

2) Über die metallische Bindung vgl. A. Sommerfeld, Ber. 61, 1171 (1928).

abgeschwächt, auch bei den intermetallischen Verbindungen vorkommt. Über den metallischen Zustand sind wir erst in allerneuester Zeit etwas aufgeklärt worden; wir wollen ihn in diesem Buche nicht näher behandeln.

§ 4. Bildung und Bau der Ionen.

Nach Kossel streben die Atome aller Elemente darnach, eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Dies ist durch Abgabe und durch Aufnahme von Elektronen möglich.

Durch Aufnahme von Elektronen können Ionen gebildet werden, die die Konfiguration des im Periodischen System auf dieses Atom folgenden Edelgasatoms besitzen. Es versteht sich dann von selbst, daß hierbei ein negatives Ion gebildet wird, dessen Ladung gleich der Zahl der aufgenommenen Elektronen ist, d. h. gleich der Anzahl Plätze vor dem Edelgasatom; denn die Kernladung hat sich ja bei dieser Elektronenaufnahme nicht verändert. So finden wir denn auch im Periodischen System vor jedem Edelgas ein Halogen, d. h. ein Element, dessen chemisches Verhalten durch die Bildung einwertiger negativer Ionen gekennzeichnet wird. Die Elemente, die zwei Stellen vor den Edelgasen stehen, d. h. die der Sauerstoffgruppe, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zweiwertig negative Ionen bilden können usw.

Ganz analog gehen die Alkalimetalle durch Abgabe eines Elektrons leicht in einwertige positive Ionen über, die die Konfiguration des vorhergehenden Edelgases besitzen. Dementsprechend bilden die Erdalkalimetalle doppelt geladene positive Ionen usw.

Nun steht im Periodischen System jedes Element zwischen zwei Edelgasen, so daß im Prinzip jedes Element auf zweierlei Weise in ein Ion mit Edelgaskonfiguration übergehen kann. In der Tat gibt es auch, besonders in den beiden ersten Perioden des Systems, verschiedene Elemente, bei denen dies nach Kossel auch tatsächlich der Fall ist. So kann, um ein Beispiel zu nennen, der Schwefel verhältnismäßig leicht durch Aufnahme zweier Elektronen die Konfiguration des zwei Plätze weiter stehenden Edelgases Argon annehmen. Diese Elektronen müssen von Elementen geliefert werden, die leicht Elektronen abgeben, d. h. von solchen, die unmittelbar hinter einem Edelgase stehen, wie die Alkali- oder Erdalkalimetalle; wir erhalten Verbindungen wie K_2S, CaS usw. (Fig. 1, S. 12).

Schwefel kann aber außerdem auch durch Abgabe von sechs Elektronen in eine Edelgaskonfiguration übergehen, nämlich die des Neons. Dazu ist es aber nötig, daß diese Elektronen durch solche Elemente aufgenommen werden, die durch diese Aufnahme ebenfalls in eine stabile Kon-

figuration übergehen; hierfür kommen nur Elemente in Frage, die dicht vor den Edelgasen stehen. Da es ziemlich schwierig ist, dem Schwefel sechs Elektronen zu entziehen, können negative Verbindungspartner hier nur solche Elemente sein, die besonders leicht überzählige Elektronen

Fig. 1.

aufnehmen. Wir werden noch des öfteren sehen, daß Fluor und Sauerstoff diese Eigenschaft in hohem Maße besitzen. So ist es möglich, daß die überzähligen Elektronen durch Fluor (je Atom ein Elektron)

Fig. 2.

oder durch Sauerstoff (je Atom zwei Elektronen) aufgenommen werden; es entstehen die Verbindungen: SF_6 oder SO_3 (Fig. 2), in denen alle Ionen Neon-Konfiguration besitzen.

Fig. 3.

Eine ähnliche Überlegung gilt z. B. auch für Phosphor; man kommt dann zu dem Schlusse, daß in der Verbindung PF_5 das Phosphor-Atom durch Abgabe von fünf Elektronen in ein fünfwertig positiv geladenes Phosphor-Ion mit Neon-Konfiguration übergegangen ist. In der Verbindung Na_3P hingegen hat das Phosphor-Atom Elektronen aufgenommen, wodurch es Argonkonfiguration erhalten hat und dreifach negativ aufgeladen ist. Im ersten Falle sind die Elektronen durch die fünf

Fluoratome aufgenommen worden, die in fünf negative Fluorionen mit Neonkonfiguration übergegangen sind, während im zweiten Falle die Elektronen durch die Natriumatome geliefert wurden, die ihrerseits dabei positive Natriumionen mit Neonkonfiguration gebildet haben (vgl. Fig. 3, S. 12).

Nun entsteht sogleich die Frage, warum nicht alle Elemente sowohl negativ als auch positiv vorkommen können. Wir sollten doch erwarten, daß ein Element, das n Stellen vor einem Edelgas steht, einmal als n-wertig negatives Ion auftreten kann; andererseits müßte es auch p-wertig positiv werden können, da es ja im Periodischen System p Stellen weiter steht als das vorhergehende Edelgas. Da nun die ersten Perioden acht Elemente umfassen, $p+n$ also acht ist, folgt aus den Vorstellungen von Kossel direkt die bekannte Regel von Abegg, daß die Summe der positiven und negativen Valenzen gleich acht ist.

Es ist aber durchaus nicht gesagt, daß alle denkbaren Verbindungen auch stabil sind. So ist z. B. eine Verbindung BNa_5 nicht bekannt. Diese würde ein fünffach negativ geladenes Borion enthalten; ein solches Ion wird aber sehr wenig stabil sein. Bei dem normalen Boratom haben wir einen Kern mit der Ladung fünf, um den sich die fünf Elektronen bewegen; in dem fünfwertig negativen Ion würde dagegen ein Überschuß von fünf Elektronen vorhanden sein, die einander natürlich stark abstoßen müssen. Wegen dieser Abstoßung werden derartige hochgeladene, negative Ionen nicht stabil sein.

Aber auch die positive Ladung kann nicht willkürlich hohe Werte annehmen. Wenn wir einem Atom Elektronen entreißen, so ist dazu immer eine bestimmte Arbeit notwendig; diese ist stets um so größer, je mehr Elektronen das Atom bereits verloren hat; denn das Elektron muß dann einem stets höher positiv geladenen Ion entzogen werden[1]). So wird es verständlich, daß sehr hohe Ladungen nur äußerst selten vorkommen; ein größerer Wert als acht, wie im OsO_4, ist nicht bekannt.

Wir wollen nun in den verschiedenen Perioden des Periodischen Systems die Ionenbildung etwas eingehender behandeln. Wir benutzen hierfür ebenfalls Tabelle 1, die die Elektronenverteilung in den verschiedenen Atomen wiedergibt.

Auf das erste Element, Wasserstoff, kommen wir gleich zurück; wir behandeln zunächst die erste Periode.

Diese beginnt mit Lithium und endet mit Neon. Außer den zwei

1) Dies folgt ohne weiteres aus dem Coulomb'schen Gesetz und ist bereits von J. Stark erkannt worden; vgl. dazu die Ausführungen von W. Biltz, Z. physikal. Chem. 67, 592 (1909).

K-Elektronen des Heliums, die in allen folgenden Elementen vorkommen, enthält das Neon noch acht L-Elektronen, wodurch wieder eine stabile Edelgaskonfiguration erreicht ist. Die dazwischen gelegenen Elemente besitzen alle ebenfalls zwei K-Elektronen, die übrigen Elektronen befinden sich in der L-Gruppe. So hat Lithium ein L-Elektron, Beryllium zwei usw. Durch Abgabe dieser L-Elektronen können die Elemente in Ionen mit Heliumkonfiguration übergehen, wobei sie sovielmal positiv geladen werden, wie sie Elektronen abgestoßen haben.

Nun ist weiter oben bereits schon gesagt worden, daß die Abgabe eines jeden folgenden Elektrons mehr Arbeit kostet als die des vorhergehenden, weil durch Abgabe eines Elektrons eine positive Ladung zurückbleibt, durch die das Elektron zurückgezogen wird. Gerade in der ersten Periode sehen wir das Auftreten dieser Erscheinung: Stickstoff kann z. B. zwar durchaus fünf Elektronen abgeben und dabei in die Heliumkonfiguration übergehen (N_2O_5). Es sind aber auch Verbindungen bekannt, in denen der Stickstoff nicht alle L-Elektronen verloren hat (NO_2); der Stickstoff hat dann naturgemäß keine Edelgaskonfiguration angenommen. Die Edelgaskonfiguration bestimmt also nur die positive Maximal-Valenz.

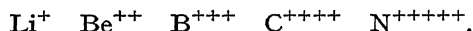
Wie wir bereits mehrfach bemerkt haben, sind für die Bildung von positiven Ionen in chemischen Prozessen auch Elemente notwendig, welche unter Bildung von negativen Ionen die überzähligen Elektronen aufnehmen; wir sahen am Beispiel der Schwefelverbindungen, daß hierfür vor allem Sauerstoff und Fluor in Frage kommen. Das gesamte chemische Verhalten dieser beiden Elemente, besonders das des Fluors, wird durch ihre Neigung beherrscht, Elektronen aufzunehmen und so negative Ionen zu bilden. Positive Ionen bilden sie bei chemischen Prozessen nicht; dies könnte nur eintreten, wenn es Elemente gäbe, die noch leichter Elektronen aufnehmen. Die Energie, die durch rein chemische Prozesse geliefert werden kann, reicht nicht aus, um einem Fluoratom Elektronen zu entreißen. Nehmen wir aber andere Energiequellen zu Hilfe, z. B. starke elektrische Felder, so kann Ionisation auftreten; es werden dann auch wirklich positive Sauerstoff- und Fluor-Ionen gebildet. (Positive Sauerstoffionen könnten möglicherweise in Verbindungen mit Fluor auftreten: vielleicht müssen wir in dem kürzlich entdeckten OF_2[1]) ein positives Sauerstoffion annehmen.)

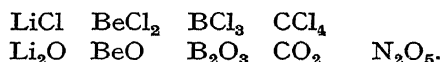
1) P. Lebeau und A. Damiens, Compt. rend. 185, 652 (1927); vgl. ferner Ruff, Z. anorg. u. allgem. Chem. 190, 257 (1930); v. Wartenberg und Klinkott, Z. anorg. u. allgem. Chem. 193, 409 (1930). Allerdings dürfte der Aufbau von Verbindungen wie OF_2, OCl_2, JCl usw. wegen sehr

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die Elemente der ersten Periode

Li Be B C N O F

unter Abgabe von Elektronen folgende heliumartige Ionen geben können:

$$Li^{+} \quad Be^{++} \quad B^{+++} \quad C^{++++} \quad N^{+++++}.$$

Dies wird durch die Existenz folgender Verbindungen belegt:

$$LiCl \quad BeCl_2 \quad BCl_3 \quad CCl_4$$
$$Li_2O \quad BeO \quad B_2O_3 \quad CO_2 \quad N_2O_5.$$

Die erste Periode endet mit dem Edelgase Neon; die Elemente dieser Reihe müssen also unter Aufnahme von Elektronen in negative Ionen von Neonkonfiguration übergehen können. Weiter oben ist bereits bemerkt worden, daß dies aus energetischen Gründen auf die Elemente beschränkt bleibt, die nicht viele Elektronen aufnehmen müssen. Augenscheinlich ist dies, wie bereits erwähnt, für Bor nicht mehr möglich, da von ihm Verbindungen des Typs Na_5B nicht bekannt sind.[1]) Von den Elementen:

Li Be B C N O F

können nur die letzten vier negative Ionen geben:

$$C^{----} \quad N^{---} \quad O^{--} \quad F^{-}.$$

---

starker „Polarisationseinflüsse" (vgl. dazu Kapitel IV) sich schon so stark der Atombindung nähern, daß es nicht mehr viel Sinn hat, einen Teil der Verbindung als positives, den anderen als negatives „Ion" zu bezeichnen; vgl. hierzu auch Kapitel XI.

1) Von Ullmann, Ber. 60, 610 (1927), wurde allerdings in einigen Borwasserstoffverbindungen ein Ion B^{5-} angenommen. Die Frage des Aufbaus der Borwasserstoffverbindungen ist neuerdings von einer großen Anzahl von Autoren erörtert worden, die davon ausgehen, daß Atombindung vorliege, und nun versuchen, Elektronen-Verteilungs-Schemata aufzustellen. Die Ergebnisse sind sehr widerspruchsvoll und zeigen, daß die Entwicklung für die Aufstellung derartiger spezialisierter Modelle noch nicht reif ist. Die hier vorgetragene Behandlung derartiger Molekülmodelle unter Annahme isotroper, polarisierbarer Ionen (Näheres vgl. Kapitel IV und V) hat den Vorteil, daß sie in Bezug auf die Gestalt und die Bildungsenergie solcher Moleküle Aussagen gestattet. Sie muß allerdings darauf verzichten, die Bildung von B—B—B—, C—C—C—, S—S—S— usw. Ketten zu behandeln; hierfür kommt man ohne eine wellenmechanische Behandlung der Atombindung nicht aus; jedoch sind diese Dinge noch in den ersten Anfängen. (Vgl. dazu Kapitel XI.)

Das Periodische System der Elemente.

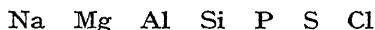
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Vorperiode		(H)						H		He
1. Periode	He	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
2. Periode	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		A
3. Periode	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
4. Periode	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd	
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		X
5. Periode	X	Cs	Ba	ΣLa.[1]	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	85		Nt
6. Periode	Nt	87	Ra	Ac	Th	Pa	U			

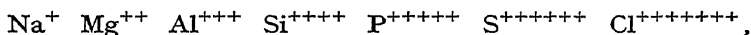
1) ΣLa = Lanthaniden: La
Ce Pr Nd 61 Sm Eu Gd
Tb Dy Ho Er Tu Yb Cp.

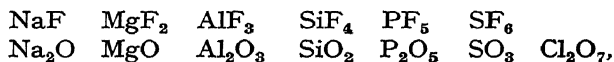
Dies erhellt aus den folgenden Verbindungen:

(Be_2C) Na_3N Na_2O NaF.

In der zweiten Periode beginnt die Anlagerung einer neuen Gruppe von Elektronen, der M-Gruppe. Unter Abgabe aller M-Elektronen können alle Elemente dieser Periode:

Na Mg Al Si P S Cl

in Ionen von Neonkonfiguration übergehen:

Na^{+} Mg^{++} Al^{+++} Si^{++++} P^{+++++} S^{++++++} $Cl^{+++++++}$,

wie sich aus folgenden Verbindungsreihen ergibt:

NaF MgF_2 AlF_3 SiF_4 PF_5 SF_6
Na_2O MgO Al_2O_3 SiO_2 P_2O_5 SO_3 Cl_2O_7,

Daß Schwefel und Chlor imstande sind, bei chemischen Vorgängen ihre positive Maximalvalenz anzunehmen, Sauerstoff und Fluor aber nicht, kann als eine Folge der kleineren Ionisierungsspannung der erstgenannten Elemente angesehen werden.

Bei den drei letzten Elementen dieser Reihe kommen viele Fälle vor, bei denen nicht alle Elektronen der M-Reihe abgegeben werden; hierdurch werden positive Ionen ohne Edelgaskonfiguration gebildet:

PCl_3, P_2O_3, SCl_4, SO_2, ClO_2.

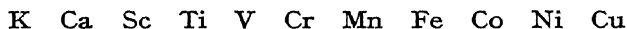
Die Aufnahme von Elektronen unter Bildung der Argonkonfiguration beschränkt sich wiederum auf die vier letzten Elemente der Reihe:

Si^{----} P^{---} S^{--} Cl^{-},

z. B. in den Verbindungen:

Mg_2Si Na_3P Na_2S NaCl.

Die dritte Periode ist weniger einfach, da hier die früher erwähnte Vollendung der M-Gruppe stattfindet. Die Bildung von positiven, edelgasartigen Ionen wird aber durch diese andere Gruppierung der Elektronen in keiner Weise gestört. So kann Scandium seine beiden N-Elektronen und sein neuntes M-Elektron abgeben und so in Argonkonfiguration übergehen; in ganz entsprechender Weise können auch die anderen Elemente dieser Reihe, die wir vorläufig bis zum Kupfer betrachten,

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu

edelgasartige Ionen geben, soweit nicht durch das Entstehen einer zu

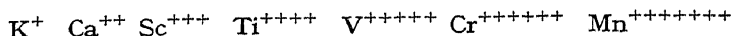
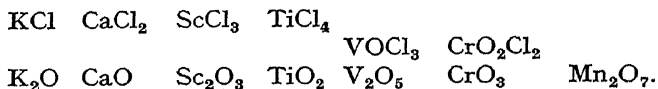
hohen Ladung die Elektronenabgabe zu viel Energie erfordern würde. Wir kennen die Ionen:

$$K^{+} \quad Ca^{++} \quad Sc^{+++} \quad Ti^{++++} \quad V^{+++++} \quad Cr^{++++++} \quad Mn^{+++++++}$$

z. B. in den Verbindungen:

KCl $CaCl_2$ $ScCl_3$ $TiCl_4$

$VOCl_3$ CrO_2Cl_2

K_2O CaO Sc_2O_3 TiO_2 V_2O_5 CrO_3 Mn_2O_7.

Auch hier kommt es oft vor, daß nicht alle Elektronen abgegeben werden, so daß Ionen ohne Edelgaskonfiguration entstehen; von Fe, Co, Ni, Cu sind überhaupt keine edelgasartigen Ionen bekannt. Als Beispiele nennen wir die Verbindungen: $TiCl_2$, $TiCl_3$, VCl_2, VCl_3, VCl_4, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, Mn_2O_3, MnO_2, $MnCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, CoF_3, $NiCl_2$, $CuCl$, $CuCl_2$.

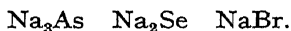
Auch die dritte Periode schließt wieder mit einem Edelgas (Krypton) ab. Die unmittelbar vor dem Krypton stehenden Elemente haben auch hier die Möglichkeit, durch Aufnahme von acht Elektronen in diese stabile Konfiguration mit acht Außenelektronen überzugehen; es sind dies

As Se Br,

welche die Ionen

$$As^{---} \quad Se^{--} \quad Br^{-}$$

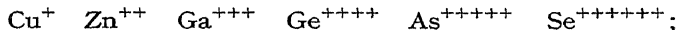
bilden können, z. B. in den Verbindungen:

$$Na_3As \quad Na_2Se \quad NaBr.$$

Von dieser ganzen langen Periode von 17 Elementen, die vom Kalium bis zum Brom reicht, können also nur drei Elemente negative Ionen bilden, da nur diese dicht genug vor einem Edelgase stehen; für alle anderen Elemente dieser Periode ist der Abstand von diesem Edelgase zu groß, als daß sie diese Konfiguration durch Elektronenaufnahme erreichen könnten.

Wie wir bereits sagten, sind die Atome nach dem Mangan nicht mehr imstande, in die Argonkonfiguration überzugehen; sie müßten dazu zu viele Elektronen abgeben. Beim Kupfer ist außerdem durch die Vollendung der M-Gruppe ein besonderer Zustand erreicht, und bei den auf Cu folgenden Elementen wird nunmehr die N-Gruppe weiter ausgebaut. Für diese Elemente scheint der Konfiguration: zwei K-Elektronen, acht L-Elektronen, achtzehn M-Elektronen eine ähnliche Bedeutung zuzukommen wie der Edelgasstruktur. Jedenfalls können sie leicht in diese Konfiguration übergehen; so bilden die Elemente:

Cu Zn Ga Ge As Se Br

positive Ionen, die alle den gleichen Bau haben; es ist dies aber keine Edelgasstruktur, weil achtzehn Außenelektronen vorhanden sind; sie wird oft als „Cupro-Typus" bezeichnet. Diese Ionen sind:

Cu^{+} Zn^{++} Ga^{+++} Ge^{++++} As^{+++++} Se^{++++++};

sie sind enthalten in den Verbindungen:

CuF ZnF_2 GaF_3 GeF_4 AsF_5 SeF_6.

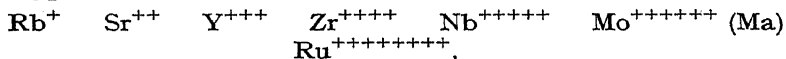
Obwohl diese Elektronenkonfiguration sich angenähert wie eine Edelgaskonfiguration verhält, dürfen wir doch einige wesentliche Verschiedenheiten nicht aus den Augen verlieren. Erstens kennen wir kein Atom, das diese Konfiguration besitzt. Ferner kann die Edelgaskonfiguration auch durch Elektronenaufnahme entstehen; etwas Ähnliches kommt hier nicht vor, es existieren keine negativen Ionen mit 18 Elektronen in der äußersten Gruppe. Eine dritte Verschiedenheit kommt schließlich in der Ionenbildung des Kupfers zum Ausdruck: nur das Cuproion hat die oben genannte Struktur, das Cupriion hat noch ein Elektron mehr verloren. Chemische Verbindungen, bei denen die Edelgaskonfiguration auf eine entsprechende Weise überschritten wird, sind nicht bekannt.

Auch bei den eben behandelten Elementen dieser Periode wird der Fall nicht selten sein, daß durch Abgabe von weniger Elektronen weniger symmetrische Ionen gebildet werden; wir nennen als Beispiele: As_2O_3, SeO_2.

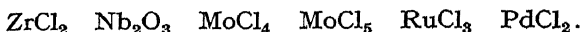
Die vierte Periode ist eigentlich eine Wiederholung der dritten. Auch hier finden wir wieder, daß die neuen Elektronen bei den ersten Elementen — Rubidium und Strontium — in einer neuen Gruppe, der O-Gruppe, angelagert werden. Beim Yttrium wird wiederum die O-Gruppe vorläufig unverändert gelassen und die N-Gruppe von acht auf achtzehn Elektronen aufgefüllt, was beim Silber erreicht ist. Von nun an wird die O-Gruppe wieder weiter aufgebaut, bis beim Xenon wieder die acht, für die Edelgaskonfiguration charakteristischen Elektronen vorhanden sind. Durch Elektronenabgabe können wir Ionen mit Kryptonstruktur erhalten:

Rb^{+} Sr^{++} Y^{+++} Zr^{++++} Nb^{+++++} Mo^{++++++} (Ma)
$Ru^{++++++++}$,

z. B. in den Verbindungen:

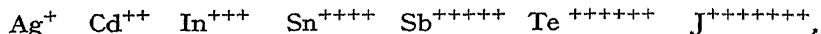
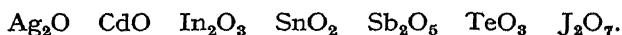
RbO_2 SrO Y_2O_3 ZrO_2 Nb_2O_5 MoO_3 — RuO_4.

Auch bei diesen Elementen und bei den beiden auf Ruthenium

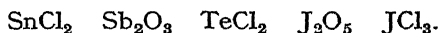
folgenden, dem Rhodium und dem Palladium, werden zuweilen weniger Elektronen abgegeben, so daß Ionen gebildet werden, die nicht edelgasartig sind:

$$ZrCl_2 \quad Nb_2O_3 \quad MoCl_4 \quad MoCl_5 \quad RuCl_3 \quad PdCl_2.$$

Vom Silber an können die Elemente wieder durch Elektronenabgabe in die sehr stabile Konfiguration mit 2 K-, 8 L-, 18 M- und 18 N-Elektronen übergehen, d. h. wieder in Ionen mit 18 Außenelektronen:

$$Ag^{+} \quad Cd^{++} \quad In^{+++} \quad Sn^{++++} \quad Sb^{+++++} \quad Te^{++++++} \quad J^{+++++++},$$

wie z. B. in den Verbindungen:

$$Ag_2O \quad CdO \quad In_2O_3 \quad SnO_2 \quad Sb_2O_5 \quad TeO_3 \quad J_2O_7.$$

Weniger symmetrische positive Ionen kommen natürlich auch vor:

$$SnCl_2 \quad Sb_2O_3 \quad TeCl_2 \quad J_2O_5 \quad JCl_3.$$

Von der ganzen Periode können schließlich noch drei Elemente unter Aufnahme von Elektronen in die Edelgaskonfiguration des Xenons übergehen; es sind dies:

$$Sb^{---} \quad Te^{--} \quad J^{-},$$

z. B. in:

$$Na_3Sb \quad Na_2Te \quad NaJ.$$

Die folgende Periode zeigt ein noch verwickelteres Bild, da hier sowohl die N- als auch die O-Gruppe aufgefüllt werden. Vom Lanthan bis zum Cassiopeium enthält die O-Gruppe 8 + 1, die P-Gruppe zwei Elektronen. Wenn diese Elemente zwei P- und ein O-Elektron abgeben, bilden sie dreiwertig positive Ionen, die sämtlich 8 Außenelektronen besitzen und darum edelgasähnlich sind. Die Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Elementen treten erst in der mehr nach innen gelegenen N-Gruppe auf. Auf die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften hat dies wenig Einfluß[1]); diese Ionen werden gerade in ihrem chemischen Verhalten einander sehr gleichen; sie zeigen aber doch auch gewisse Unterschiede, die wir ihres besonderen Interesses wegen kurz besprechen wollen[2]).

Wie wir bereits sagten, werden bei den seltenen Erden die noch fehlenden Elektronen der N-Gruppe angelagert. Diese Gruppe von 14 N-Elektronen bildet gleichsam ein kleines Periodisches System für

1) Die N-Elektronen bedingen bei diesen Ionen das Auftreten von Paramagnetismus und Farbe, die beide charakteristische periodische Änderungen zeigen.

2) Vgl. W. Klemm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 184, 352 (1929).

sich. Ist, wie beim Ce^{+++}, nur ein Elektron in dieser Gruppe, so wird dieses leicht abgegeben, wir erhalten z. B. CeO_2 mit einem Ce^{++++}-Ion, das in seinem Elektronenaufbau dem La^{+++}, Ba^{++} und Cs^{+} gleich ist. Auch das Pr^{+++} mit 2 Elektronen in dieser Schale gibt leicht Elektronen ab; allerdings ist hier eine Verbindung mit Pr^{5+} nicht bekannt, wohl aber PrO_2 mit Pr^{4+}.

Ebenso wie die Halogenatome gern ein Elektron aufnehmen, so daß ein Halogenion entsteht, nimmt auch das Yb^{+++}, dem zur Vollendung der N-Schale nur noch ein Elektron fehlt, gern ein Elektron auf und bildet so, z. B. im $YbCl_2$, ein Yb^{++}-Ion, dessen Aufbau völlig dem des Cp^{+++}, Hf^{++++} usw. gleicht.

Merkwürdig ist nun, daß außer der La^{+++}- (kein Elektron in der Zwischengruppe) und der Cp^{+++}-Konfiguration (Zwischengruppe voll besetzt) auch der Gd^{+++}-Konfiguration mit sieben Elektronen besondere Stabilität zukommt; denn das folgende Element Tb bildet ein Dioxyd, das vorhergehende, Eu, ein sehr stabiles Dichlorid; ja selbst das Sm bildet noch Dihalogenide. Dies bedeutet, daß dann, wenn die Hälfte dieser 14 Elektronen angelagert ist, ebenfalls eine besonders stabile Konfiguration entsteht.

Man kommt damit zu folgendem „Periodischen System" der Ionen der seltenen Erden:

						La^{+++}
Ce^{+++}	Pr^{+++}	Nd^{+++}	61	Sm^{+++}	Eu^{+++}	**Gd^{+++}**
Tb^{+++}	Dy^{+++}	Ho^{+++}	Er^{+++}	Tu^{+++}	Yb^{+++}	**Cp^{+++}**

Diese besondere Stabilität einer gerade zur Hälfte besetzten Untergruppe scheint übrigens sehr allgemein vorhanden zu sein[1]); näher kann hierauf nicht eingegangen werden.

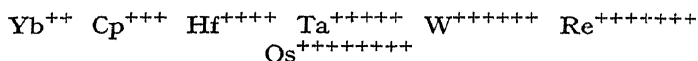
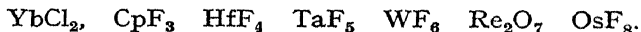
Beim Cassiopeium ist die N-Gruppe ganz abgeschlossen; bei dem folgenden Element Hafnium tritt das neue Elektron in die O-Gruppe ein, in der sich dann 8 + 2 Elektronen befinden, während auch die noch mehr nach außen gelegene P-Gruppe zwei Elektronen besitzt. Durch Abgabe dieser beiden P- und von zwei O-Elektronen wird Hf^{++++} mit acht Außenelektronen gebildet, das also die Außenkonfiguration eines Edelgases besitzt. Weiterhin wird nun erst wieder die O-Gruppe bis zu 18 Elektronen aufgefüllt, was beim Gold erreicht ist. Vom Gold an kommen die neuen Elektronen dann in die P-Gruppe, die bis auf acht aufgefüllt wird, wodurch wiederum ein Edelgas, das Niton, entsteht.

1) Vgl. E. Fues, mitgeteilt von W. Klemm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 187, 29 (1930).

Die Struktur des Cp^{+++}, d. h. edelgasartige Ionen mit acht Außenelektronen mit vollbesetztem N-Niveau, finden wir bei

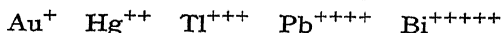
$$Yb^{++} \quad Cp^{+++} \quad Hf^{++++} \quad Ta^{+++++} \quad W^{++++++} \quad Re^{+++++++} \quad Os^{++++++++}$$

z. B. in den Verbindungen:

$$YbCl_2, \quad CpF_3 \quad HfF_4 \quad TaF_5 \quad WF_6 \quad Re_2O_7 \quad OsF_8.$$

Einige dieser letztgenannten Elemente bilden auch Ionen ohne Edelgasstruktur (WCl_2, WCl_4, WCl_5, $OsCl_4$); andere, wie Iridium und Platin, erreichen die Edelgasstruktur überhaupt nicht ($IrCl_3$, $PtCl_4$, $PtCl_2$). Vom Gold an werden, wie in der dritten und vierten Periode, wieder Ionen mit 18 Außenelektronen gebildet, nachdem die O-Gruppe aufs neue zu einem vorläufigen Abschluß gekommen ist:

$$Au^{+} \quad Hg^{++} \quad Tl^{+++} \quad Pb^{++++} \quad Bi^{+++++}$$

z. B. in:

$$AuCl \quad HgCl_2 \quad TlCl_3 \quad PbCl_4 \quad Bi_2O_5.$$

Den Unterschied zwischen dieser Struktur mit 18 Außenelektronen und der Edelgaskonfiguration sehen wir wieder beim Au^{+++} (vgl. Cu^{++} in der dritten Periode!), bei dem die Struktur der 18 Außenelektronen nicht erreicht ist. Bei allen diesen Elementen kommen auch vielfach weniger symmetrische Ionen vor (HgCl, TlCl, $PbCl_2$, $BiCl_3$).

Von der nun folgenden Periode, die mit dem Edelgas Niton beginnt, ist nicht mehr viel zu sagen. Die am besten bekannten Elemente dieser Reihe, Radium, Thorium und Uran, gehen unter Elektronenabgabe in Nitonkonfiguration über: $RaBr_2$, $ThCl_4$, UO_3.

Zusammenfassend erhalten wir über das Auftreten der verschiedenen Ionenarten folgendes Bild:

1. Negative Ionen, ausschließlich mit Edelgaskonfiguration, werden von den unmittelbar vor den Edelgasen stehenden Elementen durch Aufnahme von Elektronen erhalten (Halogene einschließlich Wasserstoff, Sauerstoff- und Stickstoffgruppe).

2. Die positiven Ionen können in verschiedene Gruppen geteilt werden:

a) Kern allein: H^{+};
b) Ionen mit Heliumkonfiguration;
c) Ionen mit acht Außenelektronen; diese werden von Atomen, die auf die übrigen Edelgase folgen, durch Abgabe von Elektronen gebildet; maximal werden acht Elektronen (Ru, Os) abgespalten;

d) Ionen mit acht Außenelektronen, die sich ganz wie edelgasartige Ionen verhalten, aber von diesen dadurch verschieden sind, daß ihre Innengruppen mehr Elektronen enthalten als das entsprechende Edelgasatom; als Beispiele kennen wir die seltenen Erden und die anschließenden Elemente Hf bis Os;

e) Ionen mit 18 Außenelektronen, welche von den auf Ni, Pd und Pt folgenden Elementen gebildet werden;

f) weniger symmetrische Ionen, in denen die höchste Wertigkeit der betreffenden Elemente nicht erreicht wird; diese bilden den Normalfall bei Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt.

Kapitel II.

Moleküle und Kristalle.

§ 5. Die räumliche Anordnung der Ionen in den Molekülen.

In Fig. 4[1]) geben wir nochmals eine Anzahl schematischer Molekülmodelle; ganz willkürlich haben wir hierfür einige Fluoride ausgewählt (NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4). Beim Magnesiumfluorid sind in der Zeichnung

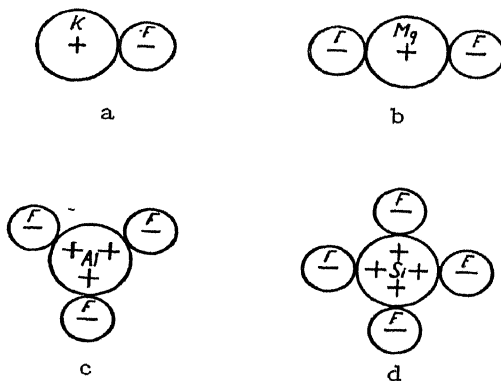



Fig. 4.

die beiden Fluorionen auf verschiedenen Seiten des Magnesiumions liegend angeordnet; dies dürfte auch in Wirklichkeit der Fall sein. Das Magnesiumion zieht die beiden Fluorionen an; die letzteren haben das Bestreben, sich dem Magnesiumion so dicht wie möglich zu nähern; da sie einander aber abstoßen, werden sie eine Stellung anstreben, in der sie soweit wie möglich voneinander entfernt sind. Infolgedessen werden eine positiv und zwei negativ geladene Kugeln nur in der in Fig. 4b angegebenen Stellung im Gleichgewicht sein. Für eine Ver-

---

1) In diesen schematischen Zeichnungen ist irgendwelche Rücksicht auf die wahre Größe der Ionen nicht genommen; in Wirklichkeit ist z. B. Mg^{++} viel kleiner als F^-.

bindung XY_3 ist nur dann Gleichgewicht möglich, wenn die Y-Ionen um das X-Ion herum ein gleichseitiges Dreieck bilden; in einem Molekül XY_4 ist, solange man sich auf die Ebene beschränkt, Gleichgewicht vorhanden, wenn die vier Y-Ionen quadratisch um das Zentralion herum angeordnet sind.

Für XY_4-Moleküle ist aber auch noch ein anderer Gleichgewichtszustand möglich; die vier Y-Ionen können auch die Eckpunkte eines regelmäßigen Tetraeders bilden, in dessen Schwerpunkte der Mittelpunkt des X-Ions liegt. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß überhaupt nur dieses Gleichgewicht stabil ist. Wenn ein Y-Ion sich dem X-Ion bis zu dem Abstande a nähern kann, so ist der Abstand zwischen den Y-Ionen in dem ebenen Modell $a\sqrt{2}$, in dem Tetraedermodell jedoch größer, nämlich $\frac{2}{3}a\sqrt{6}$. Die Abstoßung zwischen den Y-Ionen ist also in dem ebenen Modell größer als beim Tetraeder; der Energieinhalt des letzteren wird also kleiner sein: das ebene Modell ist labil und wird bei jeder kleinen Störung in das Tetraedermodell übergehen. In der Tat liegen die Y-Ionen in den Molekülen XY_4 nicht, wie man zuerst in der organischen Chemie angenommen hatte, quadratisch um das Zentralion, sondern gemäß van't Hoff und Le Bel in einem Tetraeder. Auf ganz analoge Weise können wir zeigen, daß die stabile Form von Molekülen XY_6 (SF_6) einem Oktaeder entspricht, in dessen Schwerpunkte das X-Ion sitzt und dessen Eckpunkte von den Y-Ionen gebildet werden. Die stabile Anordnung von XY_8-Molekülen ist nicht — wie man vielleicht annehmen könnte — der Würfel, sondern ein tetragonales Trapezoeder[1]).

Wenn in Komplexverbindungen XY_4-, XY_6- oder XY_8-Gruppen vorkommen, gelten dieselben Überlegungen. So führt das Bild der elektrostatischen Valenz nicht nur unmittelbar zur Stereochemie von Le Bel-van't Hoff, sondern auch zu der von Werner, in der schon immer gezeigt worden ist, daß sechs Atome oder Atomgruppen ein Centralatom im allgemeinen in Form eines regelmäßigen Oktaeders umgeben.

Abweichungen von diesen Regeln können jedoch auftreten, wenn das Zentralion negativ geladen ist, wie später beim H_2O und NH_3 ausführlich zur Sprache kommen wird.

§ 6. Wasserstoff.

Am Ende von § 4 finden wir in der Übersicht über die verschiedenen Ionentypen auch ein negatives Wasserstoffion.

1) J. H. Kist, Rec. Chem. Pays-Bas, 48, 310 (1929); übrigens hat schon Hüttig, Z. anorg. u. allgem. Chem. 114, 24 (1920), auf dieses Modell hingewiesen.

Da der Wasserstoff im Periodischen System in Bezug auf Helium dieselbe Stellung einnimmt wie die Halogene in Bezug auf die übrigen Edelgase, so wird zu erwarten sein, daß der Wasserstoff ebenso wie die Halogene durch Aufnahme eines Elektrons in ein negatives Ion mit Heliumkonfiguration übergehen kann.

In der Tat ist ein solches Ion bekannt: bei elektrischen Entladungen in Wasserstoffatmosphäre kann unter geeigneten Bedingungen ein negativ geladenes H-Ion gebildet werden, wie aus den Versuchen von Aston[1]) mit Sicherheit folgt. Eine andere Frage ist es aber, ob dieses Ion in chemischen Verbindungen vorkommen kann.

Beispiele, daß positive Wasserstoffionen beim Bau chemischer Verbindungen eine Rolle spielen, sind in großer Zahl vorhanden; die ursprüngliche Auffassung von Kossel, daß Wasserstoff ausschließlich positive Ionen bilden könne, hat daher zunächst keinen Widerspruch hervorgerufen.

Über dieses positive H-Ion können wir folgendes aussagen. Das Wasserstoffatom besitzt, ebenso wie die Alkalimetalle, ein einzelstehendes Elektron; es sollte daher Übereinstimmung mit den Alkaliatomen zeigen; diese Analogie kommt unter anderem im Bau der Spektra deutlich zum Ausdruck. Aber das positive Wasserstoffion wird doch von den Alkaliionen stark verschieden sein, da es nur aus einem Atomkern ohne Elektronen besteht. Aus dieser Besonderheit des Baues erklärt Kossel die Verschiedenheit der Eigenschaften zwischen den Wasserstoffverbindungen einerseits (HCl, H_2O, NH_3) und den entsprechenden Metallverbindungen andererseits (KCl, K_2O, K_3N).

Wir kennen aber auch Wasserstoffverbindungen mit ganz anderen Eigenschaften, wie z. B. die Hydride der Alkalimetalle, von denen LiH am bekanntesten ist. Diese Verbindungen schließen sich in allen ihren Eigenschaften an die Halogenverbindungen der Alkalimetalle an. Hier würden wir eher an eine negative Ladung des Wasserstoffions denken. Die Richtigkeit dieser Annahme wird überzeugend durch die Tatsache dargelegt, daß bei der Elektrolyse geschmolzenen Lithiumhydrids am negativen Pol Lithium, am positiven Pol Wasserstoff abgeschieden wird[2]). Damit ergibt sich nun die Frage, ob es nicht noch mehr Wasserstoffverbindungen gibt, in denen wir ein negativ geladenes Wasserstoffion annehmen müssen. In der ersten Periode finden wir erst wieder beim Bor eine beständige Wasserstoffverbindung, das

1) F. W. Aston, Isotopes, London 1922, S. 29.
2) K. Moers, Z. anorg. u. allgem. Chem. 113, 179 (1920).

$(BH_3)_2$. Nach Kossel hätte nun die Formel für Borwasserstoff BH_5 sein müssen; denn wenn der Wasserstoff positiv ist, müßte das Bor negativ und damit fünfwertig sein, da alle bis jetzt bekannten negativen Ionen edelgasartig sind. Und will man auch über diese große Schwierigkeit hinwegsehen, so bliebe es weiterhin unbegreiflich, daß man dann vom Bor nicht mehr Verbindungen vom Typus BX_3 mit negativem Borion, wie etwa Na_3B usw., kennt. Hingegen sind zahlreiche Verbindungen der allgemeinen Formel BX_3 bekannt, in denen das Boratom positiv geladen ist, wie z. B. BF_3, BCl_3, BBr_3 und BJ_3. In verschiedenen Eigenschaften schließen sich diese Verbindungen sehr gut an Borwasserstoff an; es sind durchweg ziemlich flüchtige Verbindungen, deren Siedepunkte regelmäßig zunehmen, wenn ein Halogen mit höherer Atomnummer eingeführt wird[1]).

Auch in den chemischen Eigenschaften herrscht Übereinstimmung. Soweit bekannt ist, reagieren alle Borhalogenide sehr leicht mit Wasser unter Bildung von Halogenwasserstoff und Borsäure. Diese Reaktion liefert auch der Borwasserstoff, denn er entwickelt mit Wasser Wasserstoff. Das Auftreten von Wasserstoff kann man sich — in vollkommener Analogie zu der Bildung von Halogenwasserstoff bei den anderen Borhalogeniden — so vorstellen, daß erst eine Verbindung zwischen einem positiven Wasserstoffion des Wassers und einem negativen Wasserstoffion des Borwasserstoffs entsteht, die dann in das Wasserstoff-Molekül übergeht. Die Verbindung B_2H_5Br kann man als einen Borwasserstoff auffassen, in dem ein Wasserstoffion durch ein Bromion ersetzt ist. Diese Verbindung gibt — wie man nach dem eben Gesagten erwarten muß — mit Wasser quantitativ Borsäure, Bromwasserstoff und Wasserstoff.

Von den Borfluoriden sind sehr beständige Komplexverbindungen bekannt, wie KBF_4, $CsBF_4$ usw.; außerdem gibt es wahrscheinlich auch Verbindungen, in denen ein Teil des Fluors durch Sauerstoff ersetzt ist. Auch vom Borwasserstoff ist eine derartige gemischte Verbindung

1) Ein Unterschied ist nur der, daß die übrigen Halogenide im Gaszustande monomolekular sind, BH_3 dagegen immer bimolekular ist. Das dürfte mit der Kleinheit des B^{+++}-Ions zusammenhängen; es ist hier Assoziation nur dann möglich, wenn auch das Anion — wie es beim H^- der Fall ist — sehr klein ist. Wird das Kation größer, wie z. B. beim Al^{+++}, dann sind auch die anderen Halogenide bimolekular (Al_2Cl_6 usw.); vgl. A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Physica 4, 382 (1924). Eine Erklärung der komplizierten Borwasserstoffe wird allerdings nur mit Hilfe der Atombindung möglich sein. Wirklich befriedigende Ergebnisse nach dieser Richtung liegen noch nicht vor; vgl. Anm. 1 S. 15.

bekannt. Die Bruttoformel ist KBH_2O, die Strukturformel wahrscheinlich $K\left(B^{O}_{H_2}\right)$, vergleichbar mit $K_2\left(B^{O_2}_{F}\right)$. Auch das Bestehen dieser Verbindung weist auf einen mehr halogenartigen Charakter des Wasserstoffs hin.

Das folgende Element Kohlenstoff gibt eine ganze Reihe von Wasserstoffverbindungen, die alle dadurch charakterisiert sind, daß der Wasserstoff sehr leicht durch ein Halogen ersetzt werden kann. Dagegen ist das Ersetzen durch ein Metall nur auf Umwegen möglich und führt zu überaus unbeständigen Verbindungen. Auch in den Kohlenstoffverbindungen zeigt also der Wasserstoff mehr Analogie mit den Halogen- als mit den Metallionen, so daß die Auffassung gerechtfertigt erscheint, daß auch im Methan der Wasserstoff noch halogenähnlich ist.

Es handelt sich ja bei den Kohlenstoffverbindungen um eine historisch sehr bedeutsame Frage; wenn wir auch hier noch Ionenbindung annehmen wollen[1]), bleibt der Bau von Verbindungen wie Chloroform, Methylchlorid usw. unverständlich, wenn wir nicht den Wasserstoff als Halogen auffassen. Wenn im Chloroform der Wasserstoff eine positive Ladung besitzen würde, so müßte die Ladung des Kohlenstoffs zwei sein. In der Reihe CCl_4, CCl_3H, CCl_2H_2, $CClH_3$, CH_4 würde die Ladung des Kohlenstoffs demzufolge die Werte: $+4$, $+2$, 0, -2, -4 annehmen müssen; es würde dann vollkommen unbegreiflich sein, daß Stoffe mit so ganz verschiedener Struktur in ihren Eigenschaften eine so große Übereinstimmung zeigen.

Bei dem folgenden Element dem Stickstoff hat sich der Charakter der Wasserstoffverbindung schon ziemlich weitgehend geändert. Im Ammoniak ist, im Gegensatz zum Methan, der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen viel weniger leicht möglich und veranlaßt die Bildung von sehr unbeständigen Verbindungen, während die Einführung von Metall viel leichter gelingt und zu stabilen Verbindungen führt. Man wird daher den wirklichen Verhältnissen näherkommen, wenn man den Wasserstoff hier als positiven Verbindungspartner auffaßt. Damit ist dann auch die Größe der — negativen — Ladung des Stickstoffs be-

---

1) Es muß darauf hingewiesen werden, daß man, insbesondere bei den Wasserstoffverbindungen von Kohlenstoff, Stickstoff, Bor usw., sich schon sehr stark an der Grenze der Leistungsfähigkeit der klassischen elektrostatischen Theorie befindet; man wird hier, wie bereits betont, auf die Dauer ohne Berücksichtigung der Atombindung nicht auskommen. Die Theorie der letzteren (vgl. Kap. XI) ist aber, wie schon hervorgehoben, erst im Entstehen begriffen, und es soll gerade in diesem Grenzfalle die Leistungsfähigkeit der rein elektrostatischen Betrachtungsweise einmal dargelegt werden.

stimmt; sie beträgt, wie wir auf Grund der Stellung des Stickstoffs im Periodischen System auch erwarten müssen, drei Einheiten.

Später wollen wir auf die Struktur der erwähnten Wasserstoffverbindungen zurückkommen und noch eine Anzahl von Argumenten anführen, um die Verschiedenheit im Bau von NH_3, H_2O, HCl einerseits und den Kohlenwasserstoffen andererseits durch den verschiedenen Charakter des Wasserstoffs in diesen Verbindungsgruppen zu erklären.

Von den weiteren Wasserstoffverbindungen schließen sich die Hydride der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle dem Lithiumhydrid an. In diesen Verbindungen müssen wir also den Wasserstoff ebenfalls als Halogen auffassen; dasselbe gilt wohl auch noch für die Wasserstoffverbindungen des Siliziums. Dahingegen dürfte er in den Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Schwefels, Selens, Tellurs positiven Charakter haben wie im Wasser. Die Struktur einer Anzahl anderer Verbindungen wie AsH_3, SbH_3 usw. ist nicht so klar anzugeben.

Später werden wir nämlich eine Eigenschaft der Ionen kennenlernen, die Polarisierbarkeit, die zur Folge hat, daß die Verschiedenheit zwischen diesen beiden Gruppen von Wasserstoffverbindungen größtenteils verwischt wird. Dadurch wird es z. B. in Verbindungen wie AsH_3 nicht mehr viel Sinn haben, von negativem oder positivem Wasserstoff zu reden; denn die Polarisationseffekte werden so groß, daß das Zentralion und der Wasserstoff sich überhaupt nicht mehr scharf gegeneinander abgrenzen lassen. Wir kommen dann zu „Atombindungen“ (vgl. Kapitel XI), die aber im Gegensatz zu Stoffen wie Cl_2, die eine unpolare, d. h. elektrisch symmetrische Atombindung besitzen, noch etwas polaren, d. h. elektrisch unsymmetrischen Charakter zeigen.

§ 7. Umhüllte und nicht umhüllte Verbindungen.

Im vorigen Paragraphen haben wir die Wasserstoffverbindungen in zwei Gruppen eingeteilt, nämlich in Verbindungen mit positivem Wasserstoff und solche, in denen wir den Wasserstoff als negativ annahmen. In der ersten Periode dürfte die Grenze dieser beiden Gruppen etwa zwischen Kohlenstoff und Stickstoff liegen; in HCl, H_2O, NH_3 nehmen wir positive, in CH_4, $(BH_3)_2$, LiH dagegen negative Wasserstoffionen an.

Nun kann man hiergegen anführen, daß es sozusagen auf der Hand liege, eine Trennung zwischen dem festen, salzartigen LiH einerseits und den gasförmigen Hydriden andererseits zu machen. Der Unterschied zwischen LiH und $(BH_3)_2$ scheint doch viel größer zu sein als der zwischen CH_4 und NH_3!

Die Verschiedenheit zwischen der Lithium- und der entsprechenden Borverbindung ist aber kein besonderes Kennzeichen für die Wasserstoffverbindungen; sie kommt vielmehr bei allen Halogeniden vor und hat eine ganz andere Ursache; man könnte eher aus dem Umstand, daß Wasserstoff sich in dieser Beziehung so ganz an die Halogene anschließt, eine erneute Stütze für die Auffassung herleiten, daß Wasserstoff auch in den Borverbindungen halogenartig ist.

Diese plötzliche Veränderung in den Eigenschaften von festen, salzartigen zu flüchtigen Verbindungen, die bei allen Halogenen — wozu wir nun auch den Wasserstoff rechnen — vorkommt, ist nicht auf die erste Periode des Systems beschränkt, sondern findet sich überall; jedoch liegt die Grenze nicht für alle Perioden und für alle Halogene an derselben Stelle.

Diese merkwürdige Tatsache wird nun in der Theorie von Kossel auf eine außerordentlich einfache Weise erklärt, die sogar die feineren Unterschiede, wie die Verschiebung der Grenze in den einzelnen Perioden und für die verschiedenen Halogene, verständlich macht. Betrachten wir zunächst eine Verbindung vom Typus XY, wie z. B. LiF, NaCl usw. Ein derartiges Molekül hat insgesamt keine elektrische Ladung; daraus dürfen wir jedoch nicht schließen, daß es sich gänzlich neutral verhält. Bringt man ein negativ geladenes Teilchen sehr nahe an das Molekül heran, so wird das Halogenion eine abstoßende, das Alkaliion eine anziehende Kraft auf dieses Teilchen ausüben. Diese entgegengesetzten Kräfte werden sich im allgemeinen nicht vollständig aufheben; das negative Teilchen wird daher eine Stellung einnehmen, in der seine potentielle Energie ein Minimum erreicht. Denken wir uns, daß ein Chlorion in die Nachbarschaft eines NaCl-Moleküls gebracht wird, dann wird sich, wie leicht einzusehen ist, der in Fig. 5 wiedergegebene Zustand einstellen. Ein Molekül wie NaCl kann auch auf ein anderes NaCl-Molekül eine anziehende Wirkung ausüben. Denken wir uns zwei Moleküle nahe zusammengebracht, so werden Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Molekülteilen bestehen, Abstoßung zwischen den gleichgeladenen. Die beiden Moleküle werden sich wieder so einstellen, daß ihre potentielle Energie ein Minimum wird. Auch ohne strengen Beweis ist wohl einzusehen, daß dieser Zustand eines Energieminimums durch Fig. 6 wiedergegeben wird. Aus diesem Modell ergibt sich, daß alle Verbindungen des Typus

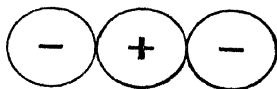
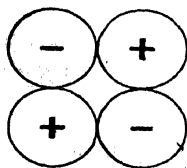



Fig. 5.

Fig. 6.

AB das Vermögen besitzen müssen, sich zu Doppelmolekülen zu vereinigen. Haben sich zwei Moleküle vereinigt, so ist dadurch aber noch kein indifferenter Körper entstanden, denn auch dieses Doppelmolekül kann wieder ein drittes Molekül anziehen, bzw. es können sich zwei Doppelmoleküle zusammenlagern und gemäß Fig. 7 einen Komplex von vier Molekülen bilden. Auch hier können sich wieder neue Moleküle addieren, so daß zum Schluß ein aus einer sehr großen Anzahl von Molekülen bestehender Körper entsteht, in dem jedes Halogenion von sechs positiv geladenen Alkaliionen und jedes Alkaliion von sechs negativ geladenen Halogenionen umgeben ist. Nach Kossel ist nun dieser Körper nichts anderes als das Alkali-Halogenid in festem Zustande, also ein Kristall dieses Salzes; der beschriebene Vorgang stellt die Kondensation des Dampfes der Verbindung zum Kristall dar.

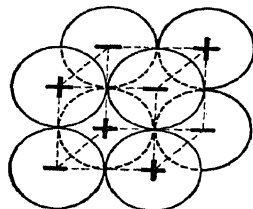



Fig. 7.

Es ist klar, daß dieser Prozeß bei hohen Temperaturen nicht stattfindet, da dann eventuell gebildete Doppelmoleküle durch den Zusammenstoß mit anderen Molekülen zerschlagen werden. Dies wird um so leichter vor sich gehen, je loser die Bindung zwischen den Molekülen ist. Die Festigkeit dieser Bindung bestimmt also auch die Größe der Dampfspannung. Diese können wir berechnen, wenn wir die Arbeit kennen, die nötig ist, um ein Molekül vom Kristall abzutrennen; wir können sie aus dem durch Kossel gegebenen Modell entnehmen, da wir ja die Kraft, mit der ein Molekül im Kristall festgehalten wird, aus den Anziehungen und Abstoßungen zwischen allen Ionen im Kristall und den Ionen des Moleküls vollkommen berechnen können; wir kommen hierauf später noch ausführlich zurück. Schon jetzt können wir aber verstehen, daß die Bindung eines Moleküls im Kristall bei Verbindungen des Typs AB sehr fest sein muß; denn jedes Ion ist durch eine Anzahl entgegengesetzt geladener Teilchen umgeben; es wird somit große Energie kosten, um ein aus zwei Ionen bestehendes Molekül abzutrennen. In Übereinstimmung mit der Erfahrung können wir also schließen, daß die Dampfspannung von Verbindungen des Typus AB gering sein muß. Auch mechanischen Einflüssen gegenüber werden die Kristalle sehr stabil sein, im allgemeinen also harte Körper darstellen.

Gehen wir nun zu der Betrachtung des BeF_2 oder ganz allgemein zu Verbindungen des Typus AB_2 über, so werden dieselben Anschauungen zu sehr ähnlichen Resultaten führen. Auch hier ist das Endprodukt der Kondensation ein Körper, in dem jedes positive Ion in

sehr regelmäßiger Weise von einer Anzahl negativer Ionen umgeben ist und umgekehrt. So müssen wir auch hier wieder erwarten, daß die Dampfspannung gering sein wird.

Betrachten wir nun erst einmal eine Verbindung mit ganz anderen Eigenschaften, z. B. Kohlenstoff-tetrafluorid. Hier sind die Fluorionen um das Kohlenstoffion in Form eines regelmäßigen Tetraeders angeordnet; das Kohlenstoffion ist also ganz von negativen Ionen umhüllt. Das von diesem Zentralion ausgehende elektrische Feld wird daher zum größten Teil von den umgebenden negativen Ionen aufgehoben, und infolgedessen wird dieses Zentralion nahezu keine anziehende Kraft auf die negativen Ionen eines anderen benachbarten Moleküls mehr ausüben. Die zwischen zwei Molekülen noch verbleibende schwache Anziehungskraft kann bereits durch sehr schwache Stöße anderer Moleküle aufgehoben werden; infolgedessen werden diese Verbindungen bereits bei sehr niedriger Temperatur verdampfen.

Auf ganz analoge Weise läßt sich begründen, daß Verbindungen wie PF_5, SF_6, $SiCl_4$ usw. sehr flüchtig sein müssen. Die Bindung zwischen zwei Molekülen ist hier sehr gering, weil — nach einem zuerst von van Laar gebrauchten, später von Kossel erneut eingeführten Ausdruck[1]) — das Zentralion in diesen Verbindungen durch die negativen Ionen ganz „umhüllt“ oder „abgeschirmt“ ist.

§ 8. Die Größe der Ionen.

Um nun verstehen zu können, warum der Übergang von wenig flüchtigen in sehr flüchtige Verbindungen in den einzelnen Perioden an verschiedenen Stellen eintritt, muß die verschiedene Größe der Ionen berücksichtigt werden.

Fassen wir die Atome und Ionen als starre Kugeln auf, so ist begreiflich, daß drei kleinere Ionen ein Zentralion unvollkommener abschirmen werden als drei große.

Wir wollen zunächst einmal annehmen, daß die Ionen und Atome wirklich als starre Kugeln aufgefaßt werden können. Bei der Bildung eines Moleküls werden sich dann zwei entgegengesetzt geladene Ionen einander nähern, bis der Abstand zwischen ihren Mittelpunkten unmittelbar gleich der Summe ihrer Radien geworden ist. In den Molekülen sollte daher der Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen eine additive Größe sein; der Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen der Kaliumhalogenide sollte dementsprechend

[1]) J. J. van Laar, Kon. Ak. v. Wet. 24, 1284 (1916); W. Kossel, Z. Physik 1, 390 (1920).

einen konstanten Unterschied mit den Abständen der entsprechenden Natriumsalze aufweisen.

Nun sind die Ionenabstände in den Kristallen der Alkalihalogenide sehr genau zu bestimmen, und es ergibt sich, daß dieser Abstand — trotz der Tatsache, daß die Ionen sicher nicht vollkommen starre Kugeln sind — doch mit großer Annäherung eine additive Größe ist; dies möge die folgende Tabelle 2 zeigen. Hierin ist für eine Anzahl von Alkalihalogeniden der kürzeste Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen angegeben und hieraus die Differenz zweier Ionenradien (r) abgeleitet.

Tabelle 2.

(Abstände in Å E.)

	F	$r_{Cl}-r_F$	Cl	$r_{Br}-r_{Cl}$	Br	r_J-r_{Br}	J
Li	**2.02**	0.55	**2.57**	0.17	**2.74**	0.26	**3.00**
$r_{Na}-r_{Li}$	0.29		0.24		0.24		0.23
Na	**2.31**	0.50	**2.81**	0.17	**2.98**	0.25	**3.23**
r_K-r_{Na}	0.36		0.33		0.31		0.29
K	**2.67**	0.47	**3.14**	0.15	**3.29**	0.23	**3.52**
$r_{Rb}-r_K$	0.14		0.15		0.14		0.14
Rb	**2.81**	0.48	**3.29**	0.14	**3.43**	0.23	**3.66**
$r_{Cs}-r_{Rb}$	0.20		0.27		0.28		0.29
Cs	**3.01**	0.55	**3.56**	0.15	**3.71**	0.24	**3.95**

Könnten wir nun noch für ein einziges Ion die absolute Größe des scheinbaren Radius bestimmen, so könnten wir die Größe aller Ionen angeben. Diese eine Bestimmung ist aber sehr schwierig.

Unabhängig voneinander haben V. M. Goldschmidt[1]) und Linus Pauling[2]) versucht, die absolute Größe der Ionen zu berechnen. Goldschmidt entnimmt einen absoluten Wert, den des Fluorions, den Arbeiten von Wasastjerna, die sich mit dem Zusammenhange von Ionengröße und Refraktion befassen; Pauling kommt auf einem mehr theoretischen Wege zu der Größe von einzelnen Ionen. Eine große Genauigkeit ist hier nicht zu erwarten; die Übereinstimmung zwischen

1) Ber. 60, 1263 (1927).
2) J. Amer. Chem. Soc. 49, 765 (1927).

den gefundenen Werten und den daraus abgeleiteten Radien der anderen Ionen ist aber doch im allgemeinen als sehr gut zu bezeichnen. Dies ergibt sich aus Tabelle 3 (S. 36), in der die Werte beider Forscher nebeneinandergestellt sind.

Allerdings ist zu bemerken, daß die Goldschmidt'schen Werte nicht in jeder Beziehung mit der Erwartung im Einklang sind[1]). So sollten in der Reihe S^{2-}, Cl^-, Ar, K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} usw. die Radien regelmäßig fallen, da die Elektronenkonfiguration die gleiche bleibt, die Kernladung aber regelmäßig zunimmt. Nach Goldschmidt gilt aber $S^{2-} < Cl^- < Ar > K^+$ usw., d. h. es zeigt sich beim Ar ein Maximum. Das kommt daher, daß beim Ar nur das Element selbst mit sehr geringen Gitterkräften und dementsprechend loser Packung betrachtet werden kann; verglichen damit sind die Gitterkräfte bei den Chloriden und namentlich den Oxyden sehr groß, sodaß r_{Cl^-} und besonders $r_{O^{2-}}$ gegenüber r_{Ar} verkleinert erscheinen. Da aber Cl^- und O^{2-} nur in Stoffen mit ähnlichen Gitterkräften und dementsprechend relativ gleich dichter Packung vorkommen, sind die Werte doch für praktische Zwecke sehr gut brauchbar.

Die Grundannahme von Goldschmidt, daß die Ionen einander berühren, gibt wahrscheinlich überhaupt nicht ganz das richtige Bild. Nach den Vorstellungen der Wellenmechanik nimmt die Dichte der Elektronenwolke eines Atoms oder Ions nach außen zuerst schnell, dann sehr allmählich ab; es hat infolgedessen überhaupt keinen rechten Sinn, von einer bestimmten Größe eines Atoms oder Ions zu sprechen. Man kann aber aus der Molekularrefraktion, dem Diamagnetismus usw. doch Vergleichszahlen erhalten, die angeben, bis wohin das Gebiet erheblicher Elektronendichte ungefähr geht[2]). Man erhält dann „Raumerfüllungszahlen", die merklich kleiner sind als die Goldschmidt'schen „Raumbeanspruchungswerte". Für praktische Zwecke interessieren uns aber in erster Linie die letzteren.

Wie ist es nun aber überhaupt möglich, daß Ionen, die aus einem Kern und einer lockeren Elektronenwolke bestehen, sich noch annähernd wie starre Kugeln betragen?

Zwei vollkommen starre Kugeln mit entgegengesetzter Ladung werden sich gemäß der Coulomb'schen Anziehung solange ungestört einander nähern, bis sie aneinanderstoßen. Bei der Berührung treten plötzlich

---

1) Vgl. dazu W. Klemm, Z. angew. Chem. 42, 477 (1929).

2) Solche Zahlen hat u. a. H. Brück, Z. Physik 51, 722 (1928) auf Grund einer wellenmechanischen Berechnung mitgeteilt; vgl. ferner Antropoff und v. Stackelberg, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie, Berlin 1929.

elastische Kräfte auf, die eine weitere Annäherung verhindern. Nun liegt aller Grund zu der Annahme vor, daß solche abstoßenden Kräfte ebenfalls auftreten, wenn die Elektronensysteme zweier Ionen einander zu durchdringen beginnen; nehmen diese Kräfte bei weiterer Annäherung sehr schnell zu, so werden sich die beiden Ionen noch nahezu wie starre Kugeln verhalten. Der kleinste Abstand, bis zu dem sich zwei Ionen einander nähern können, bleibt dann noch in erster Näherung eine additive Größe. Für unsere Betrachtungen wollen wir daher zunächst die Ionen noch als starre Kugeln ansehen; die Größe der Ionen können wir aus Tabelle 3, S. 36, entnehmen.

Erst späterhin wird es notwendig werden, die Abweichungen zu berücksichtigen, die dadurch entstehen, daß die abstoßenden Kräfte zwischen zwei Ionen in Wirklichkeit anders sind als die zwischen zwei vollkommen starren Kugeln.

§ 9. Die Abhängigkeit der Abschirmung von der Ionengröße.

Bei gleichbleibendem n wird in einer Verbindung XY_n die Abschirmung des Zentralions um so vollständiger sein, je kleiner das Zentralion selbst ist und je größer die umgebenden Ionen sind.

Bei einer bestimmten Anzahl Fluorionen wird eine Verbindung also dann flüchtig sein, wenn das Zentralion klein ist; dagegen wird sie sich mehr an die vorhergenannte Gruppe der nicht flüchtigen Verbindungen anschließen, wenn das Zentralion größer wird. Ein gutes Beispiel hierfür bilden die Verbindungen BF_3, BCl_3, AlF_3 und $AlCl_3$. Das dreiwertige Borion ist so klein, daß es schon von drei Fluorionen ganz umhüllt wird[1]). Da das Aluminiumion größer ist als das Borion, wird im AlF_3 die Umhüllung nicht so vollständig sein. In Übereinstimmung hiermit ist Aluminiumfluorid im Gegensatz zu dem gasförmigen Borfluorid ein fester Stoff, der erst bei sehr hohen Temperaturen zu verdampfen beginnt.

Nun können wir uns die Fluorionen im AlF_3 durch die merklich größeren Chlorionen ersetzt denken; die Umhüllung wird dadurch vollständiger. So ist Aluminiumchlorid auch viel stärker flüchtig als das Fluorid, und auch das Bromid und das Jodid zeigen diese größere Flüchtigkeit.

Man meine nun aber nicht, daß das Jodid auch flüchtiger sein müsse als das Bromid. Denn bei den umhüllten[2]) Verbindungen fällt die Dampfspannung einer Verbindung, wenn ein Halogenatom durch

1) Nicht aber von 3 H^--Ionen, vgl. S. 27, Anm. 1.

2) Bei den — nicht umhüllten! — Salzen steigt die Dampfspannung vom Fluorid zum Jodid.

Tabelle 3.

Ionen-Radien in Å E.

		H^-	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}					
Goldschmidt		1.27	$\sim$ 1.22	0.78	0.34		$\leqq 0.2$	$\leqq 0.1$—0.2					
Pauling		2.08		0.60	0.31	0.20	0.15	0.11					
	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}				
G.	1.32	1.33	1.52	0.98	0.78	0.57	0.39	0.3—0.4	0.34				
P.	1.40	1.36		0.95	0.65	0.50	0.41	0.34	0.29				
	S^{2-}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}
G.	1.74	1.81	1.92	1.33	1.06	0.83	0.64	$\sim$ 0.4	0.3—0.4		0.83	0.62	0.44
P.	1.84	1.81		1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.96	0.74	0.62	0.53
	Se^{2-}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}		Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}
G.	1.91	1.96	$\sim$ 2.1	1.49	1.27	1.06	0.87	0.69		1.13	1.03	0.92	0.74
P.	1.98	1.95		1.48	1.13	0.93	0.80	0.70		1.26	0.97	0.81	0.71
	Te^{2-}	J^-	X	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}			Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	Pb^{4+}
G.	2.11	2.20	$\sim$ 2.3	1.65	1.43	1.22	1.02				1.12	1.05	0.84
P.	2.21	2.16		1.69	1.35	1.15	1.01			1.37	1.10	0.95	0.84

ein anderes mit höherer Atomnummer ersetzt wird (vgl. Kap. VII). Beim Ersatz des kleinen Fluorions durch ein größeres Halogenion, etwa Cl^-, kann aber an Stelle der hiernach zu erwartenden Abnahme der Flüchtigkeit eine sehr starke Zunahme treten, wenn nämlich das Zentralion durch die F^--Ionen nicht ganz abgeschirmt wird, wohl aber durch die Cl^--Ionen. Auf diese Weise erklärt Kossel das Verhalten einer Anzahl von Fluoriden, die im Vergleich mit den anderen Halogenverbindungen desselben Elements auffällig wenig flüchtig sind.

Bequemer als die Dampfspannungen können wir die Siedepunkte von Verbindungen miteinander vergleichen. Wir können hierfür folgende Regeln aufstellen, die sich aus dem eben Gesagten ohne weiteres ergeben:

1. ist das Zentralion im Vergleich mit dem Fluorion klein, so werden Verbindungen vom Typ AB_3, AB_4, AB_5, AB_6, worin B das Halogen bedeutet, durchweg niedrige Siedepunkte haben; die Erfahrung lehrt, daß in diesem Falle die Siedepunkte mit steigender Atomnummer des Halogens steigen.

2. ist das Zentralion nicht mehr so klein, daß es schon von den Fluorionen ganz umhüllt wird, dann kann bei der Einführung größerer Halogenionen der Siedepunkt plötzlich erheblich fallen, weil erst dann die Umhüllung vollständig wird. In den meisten Fällen ist die Umhüllung beim Chlorid bereits vollständig, und wir sehen infolgedessen nach einem starken Abfallen des Siedepunktes beim Übergang vom Fluorid zum Chlorid wieder ein langsames Steigen beim Bromid und Jodid.

Tabelle 4.

Siedepunkte in Celsiusgraden.

AlF_3	> 1000°	SnF_4	705°	SbF_3	319°	TiF_4	284°
$AlCl_3$[1]	181°	$SnCl_4$	114°	$SbCl_3$	223°	$TiCl_4$	136°
$AlBr_3$[1]	255°	$SnBr_4$	203°	$SbBr_3$	280°	$TiBr_4$	239°
AlJ_3[1]	381°	SnJ_4	341°	SbJ_3	401°	TiJ_4	360°

Nach der eben genannten Anschauung hat also die Verschiedenheit der Eigenschaften etwa von Natriumchlorid und Zinn- oder Siliziumtetrachlorid nichts mit einem mehr metallischen Charakter des Natriums zu tun; sie wird vielmehr durch die Wertigkeit und vor allem auch durch die Größe der Ionen bestimmt, so daß ein und dasselbe Element, etwa Zinn, im Fluorid „metallischer" erscheint als im Jodid. Nach Kossel besagt dies nichts anderes, als daß im Jodid das Zinnion vollständiger umhüllt ist. Dieser Übergang tritt auch dann ein, wenn wir bei konstant gehaltenem Halogenion die Umhüllung dadurch zunehmen

1) Unveröffentlichte Messungen von W. Fischer u. B. Benze, Hannover.

lassen, daß wir das Zentralion immer kleiner werden lassen. Ein sehr klares Beispiel finden wir hier in der Reihe $ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4. Thoriumchlorid ist noch ein echtes, sehr wenig flüchtiges „Metallchlorid", das sich noch leicht unter Bildung von Thoriumionen in Wasser löst. Es tritt zwar Hydrolyse ein, aber viel weniger als bei den übrigen Chloriden dieser Reihe. Bei dem bereits bei 350° sublimierenden Zirkoniumchlorid tritt alles dies schon viel weniger in Erscheinung, und bei den folgenden Verbindungen ist der Salzcharakter ganz verschwunden, am vollständigsten bei der Kohlenstoffverbindung.

Dieselben Gruppen wie bei den Halogeniden finden wir bei den Oxyden wieder. Da aber die Umhüllung im allgemeinen erst bei drei umhüllenden Ionen vollständig wird, muß die Ladung des Zentralatoms in diesem Falle mindestens sechs sein. Nun haben wir früher gesehen, daß solche hochwertigen Ionen recht selten sind; die Mehrzahl der Oxyde gehört also zu der Klasse der nicht umhüllten Verbindungen, flüchtige Oxyde sind recht selten. Gute Beispiele sind die bereits genannten Oxyde von Osmium und Ruthenium, OsO_4 (Siedepunkt 130°) und RuO_4, ferner SO_3 und SeO_3. Auch CO_2 und SO_2 können hier angeführt werden, obwohl es noch einer näheren Erklärung bedarf, warum diese Verbindungen vom Typ AB_2 bereits flüchtig sind; hier kommt als zweiter, wesentlicher Faktor die bereits in § 6 erwähnte Polarisierbarkeit hinzu.

Die nicht flüchtigen Oxyde werden sich in ihren Eigenschaften an die salzartigen Halogenide anschließen: Gasförmige CaO-Moleküle werden in der gleichen Weise zu größeren Komplexen zusammentreten, wie wir das früher beim NaCl angegeben haben. Da jedoch alle Ladungen doppelt so groß sind, so wird die Bindung zwischen den Molekülen beträchtlich fester sein als beim NaCl; die Flüchtigkeit wird, ganz in Übereinstimmung mit der Erfahrung, bedeutend kleiner sein. Weiterhin müssen wir erwarten, daß der Bau des festen CaO mit dem vom Natriumchlorid große Übereinstimmung zeigen wird, und zwar werden wir diese Übereinstimmung in der Kristallstruktur ganz allgemein bei allen Verbindungen des Typs AB, unabhängig von der Wertigkeit der Ionen, erwarten.

Bei gemischten Sauerstoffhalogenverbindungen der Metalle finden wir die gleichen Erscheinungen. Bei völliger Umhüllung liegen die Siedepunkte der Oxyfluoride niedriger als die der Oxychloride (WOF_4 190°; $WOCl_4$ 227,5°); bei weniger vollständiger Umhüllung kann das Oxyfluorid einen höheren Siedepunkt haben (VOF_3 480°; $VOCl_3$ 127°).

§ 10. Die elektrolytische Dissoziation von Salzschmelzen.

Die Lage der Grenze zwischen umhüllten und nicht umhüllten Verbindungen kann man außer durch die Betrachtung der Siedepunkte

auch noch durch andere Eigenschaften feststellen: Schmelzpunkt, Molekularvolumen, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität usw.[1]). Besonders kraß treten die Unterschiede zwischen den beiden Verbindungstypen in den Leitfähigkeiten der wasserfreien Schmelzen hervor, die besonders von W. Biltz und W. Klemm[1]) untersucht worden sind. Die nachstehende Tabelle 5 zeigt, daß alle oberhalb der starken Linie stehenden Chloride, die wir auch nach anderen Kriterien als umhüllte Verbindungen betrachten müssen, praktisch Nichtleiter sind[2]).

Tabelle 5.
Äquivalentleitvermögen beim Schmelzpunkt.

HCl $\sim 10^{-6}$			
LiCl 166	$BeCl_2$ $< 0{,}086$	BCl_3 0	CCl_4 0
NaCl 133,5	$MgCl_2$ 28,8	$AlCl_3$ $15 \cdot 10^{-6}$	$SiCl_4$ 0
KCl 103,5	$CaCl_2$ 51,9	$ScCl_3$ 15	$TiCl_4$ 0
RbCl 78,2	$SrCl_2$ 55,7	YCl_3 9,5	$ZrCl_4$?
CsCl 66,7	$BaCl_2$ 64,6	$LaCl_3$ 29,0	$HfCl_4$?
			$ThCl_4$ 16

Wichtig für unsere Zwecke ist eine Betrachtung der unterhalb der Grenzlinie stehenden, nicht umhüllten Verbindungen, die zwar sämtlich relativ gute Leiter sind, aber doch charakteristische Unterschiede zeigen. Monochloride leiten besser als Dichloride, und auch weiterhin fällt das

1) Zusammenfassend besprochen von W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 152, 265 (1926); vgl. ferner W. Klemm, Z. angew. Chem. 42, 474 (1929).

2) Das bedeutet aber nicht, wie manchmal angenommen worden ist, daß diese Verbindungen im Molekül aus Atomen aufgebaut sein müssen, sondern ist auch bei der Annahme von Ionenbindung wegen der bei umhüllten Verbindungen besonders starken einseitigen Anziehung und der dadurch bedingten Polarisation (vgl. Kapitel IV) eine notwendige Folge der elektrostatischen Auffassung.

Leitvermögen beim Übergang zu den Tri- und Tetrachloriden. Dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Erwartungen: die Kräfte, die Anion und Kation zusammenhalten, wachsen mit steigender Ladung des Kations und dementsprechend fällt der Dissoziationsgrad.

Auch in den Vertikalen erfüllen die gefundenen Werte die Erwartungen. Da die Kräfte mit steigendem Radius des Kations kleiner werden, sollte der Dissoziationsgrad in den Vertikalen steigen. Dies ist, wie man in der 2. und 3. Gruppe[1]) erkennt, auch tatsächlich der Fall. Nur bei den Alkalichloriden findet man das entgegengesetzte Verhalten. Aber auch dies ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß diese Salze in der Schmelze praktisch vollkommen dissoziiert sind; zum bestimmenden Faktor für die Leitfähigkeit wird dann die Beweglichkeit der Ionen, die natürlich beim Li^+ viel größer ist als beim Cs^+ [2]).

In ähnlicher Weise könnte man plausibel machen, daß auch die Dissoziation in wäßriger Lösung den Forderungen der elektrostatischen Theorie entspricht, und in der Tat ist in den ersten Arbeiten von Kossel dem Dissoziationsgrad in wässeriger Lösung große Bedeutung zugemessen worden. Die spätere Entwicklung hat jedoch gezeigt, daß durch die Anlagerung der Wassermoleküle an die Ionen, d. h. die im Kapitel IX zu besprechende Hydratation, die Verhältnisse so verwickelt werden, daß eine kurze Besprechung an dieser Stelle noch nicht erfolgen kann.

§ 11. Ionengröße und Kristallstruktur.

Außer in Flüchtigkeit, Leitvermögen usw. tritt die Verschiedenheit zwischen umhüllten und nicht umhüllten Verbindungen auch in der Kristallstruktur dieser beiden Gruppen deutlich in Erscheinung.

Bei Verbindungen mit umhülltem Zentralion, wie CCl_4 und SnJ_4, kann das Zentralion auf die entgegengesetzt geladenen Ionen anderer Moleküle so gut wie gar nicht einwirken. Die Stärke der Bindung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen innerhalb eines Moleküls infolge ihrer elektrischen Anziehung ist von ganz anderer Größenordnung als die zwischen den Molekülen.

Infolge dieser großen Verschiedenheit der Bindung in und zwischen den Molekülen bleibt auch im Kristallgitter dieser Verbindungen das Molekül als solches bestehen; die umhüllten Verbindungen bilden

[1]) Der für $ScCl_3$ angegebene Wert ist größer als der von YCl_3, aber die Vergleichstemperatur ist auch viel höher ($ScCl_3$ schmilzt bei 940°, YCl_3 bei 700°). Bei gleicher Temperatur leitet YCl_3 besser als $ScCl_3$.

[2]) In wäßriger Lösung ist es bekanntlich umgekehrt, weil Cs^+ viel weniger stark hydratisiert ist als Li^+ (vgl. Kapitel IX); vgl. hierüber u. a. zahlreiche Arbeiten von W. Biltz.

Kristallgitter, deren Wesen der Ausdruck **Molekülgitter** klar wiedergibt. Als ein besonders einfaches Beispiel eines Molekülgitters können wir das SnJ_4 benutzen. In dem regulären Kristall dieser Verbindung, dessen Elementarzelle[1]) in Fig. 8 wiedergegeben ist, sehen wir ein SnJ_4-Molekül, das in der Mitte der Zelle steht; das Zinnion ist von den vier Jodionen in tetraedrischer Anordnung umgeben. Daß diese vier Jodionen mit dem betrachteten Zinnion ein abgeschlossenes Molekül bilden, ergibt sich daraus, daß sie sich näher an dem Zinnion befinden als irgendein anderes Jodion. Ferner ist ihr Abstand von diesem Zinnion kleiner als die Entfernung von einem dieser Jodionen zu einem anderen Zinnion.

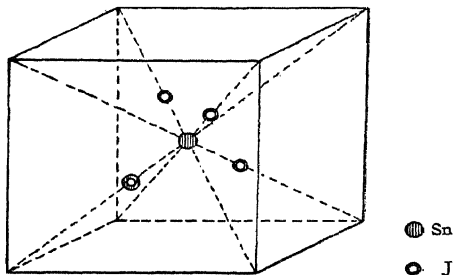



Fig. 8.
SnJ_4-Typus.

Ein ganz anderes Bild gibt uns die Kristallstruktur einer Verbindung des **Typus XY**. In § 7 waren wir schon zu einer für diesen Typ von Verbindungen möglichen Form der Kristallstruktur gekommen. Die dort durchgeführte Überlegung war ganz unabhängig von der Art der Ionen; sie bleibt z. B. auch bestehen, wenn wir die Ladung der Ionen verdoppeln oder verdreifachen.

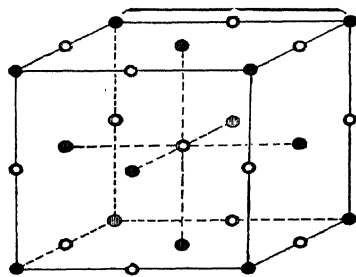



Fig. 9.
NaCl-Typus.
● Na ◎ Cl (oder umgekehrt).

In diesem Typus kristallisieren u. a. (nach fallenden Gitterkonstanten a, die in Å angegeben sind, geordnet): RbJ ($a = 7{,}32_5$), NH_4J (7,24), KJ ($7{,}05_2$), NH_4Br (6,90), RbBr ($6{,}85_4$), BaSe (6,59), KBr ($6{,}58_6$), RbCl (6,54), NH_4Cl (6,53), NaJ ($6{,}46_2$), KCl ($6{,}27_7$), SrSe (6,23), CsF ($6{,}00_8$), LiJ ($6{,}00_0$), NaBr ($5{,}96_2$), CaSe ($5{,}91_2$), AgBr (5,76), CaS (5,68), NaCl (5,628), PbS ($5{,}9_3$), AgCl (5,54), HCl ($5{,}5_4$), LiBr ($5{,}49_0$), KF (5,33), SrO (5,15), LiCl ($5{,}14_3$), CaO (4,80), ZrC ($4{,}7_7$), CdO (4,70), ZrN ($4{,}6_3$) NaF ($4{,}61_9$), TiC (4,6), TaC ($4{,}4_9$), MnO (4,42), TiN ($4{,}4_0$), MgO ($4{,}20_5$), NiO (4,17), LiH ($4{,}1_0$), LiF ($4{,}02_0$).

1) Die Begriffe Kristallgitter, Elementarbereich usw. werden in den Lehrbüchern über Kristallstruktur behandelt. Wir sehen hier von einer näheren Erklärung ab und verweisen auf die folgenden Werke: W. H. **Bragg** und W. L. **Bragg**, X-rays and Crystalstructure, 5. Aufl., London 1925; P. P. **Ewald**, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.

Nun hat uns die Strukturanalyse gezeigt, daß die Struktur, die wir damals ableiteten und deren Elementarzelle in Fig. 9 wiedergegeben ist, in der Tat bei der überwiegenden Mehrzahl von Verbindungen des Typus XY vorkommt, wie die folgenden Beispiele zeigen mögen (Tab. 6).

Unter den Verbindungen mit Steinsalzstruktur finden wir Verbindungen mit ein-, zwei-, drei- und vielleicht auch mit vierfach geladenen Ionen. Auch die Struktur der Ionen kann sehr verschieden sein: edelgasartige Ionen, solche mit 18 Außenelektronen und Ionen, die die Edelgasstruktur noch nicht erreicht haben.

Tabelle 6.

Gittertypen einiger Verbindungen AB.

	F	Cl	Br	J
Li	6	6	6	6
Na	6	6	6	6
K	6	6	6	6
Rb	6 oder 8	6	6	6
Cs	6	8	8	8
Cu	—	4Z	4Z	4Z
Ag	6	6	6	4Z u. 4W
Tl	—	8	8	8
NH_4	4W	6 u. 8	6 u. 8	6 u. 8

	O	S	Se	Te
Be	4W	4Z	4Z	4Z
Mg	6	6	6	4W[1])
Ca	6	6	6	6
Sr	6	6	6	6
Ba	6	6	6	6
Zn	4W	4Z u. 4W	4Z u. 4W	4Z
Cd	6	4Z u. 4W	4Z u. 4W	4Z
Pb	[2])	6	6	6

8 = Caesiumchloridtypus. 4Z = Zinkblendetypus.
6 = Steinsalztypus. 4W = Wurtzittypus.

1) Die für diese Struktur verlangte Dichte konnte allerdings von Fr. Weibke nicht bestätigt werden; vgl. W. Biltz, Z. anorg. u. allgem. Chem. **193**, 335 (1930).

2) PbO ist tetragonal oder rhombisch.

Bei dieser Struktur ist das Molekül als solches ganz verschwunden. Es ist nicht mehr anzugeben, zu welchem Molekül ein willkürlich gewähltes Ion gehört; jedes Ion ist symmetrisch von sechs entgegengesetzt geladenen umgeben. Die Bindung zwischen den Ionen eines herausgegriffenen Einzelmoleküls und die zwischen den Molekülen ist vollkommen dieselbe.

Der Energieinhalt eines derartigen Systems von entgegengesetzt geladenen Kugeln wird dann ein Minimum darstellen, das ganze System also dann im stabilen Gleichgewicht sein, wenn die entgegengesetzt geladenen Ionen sich so dicht wie möglich aneinander lagern, d. h. also, wenn sie aufeinander stoßen, und wenn ferner jedes Ion gleichzeitig von einer möglichst großen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben ist.

Außer dem Steinsalztypus kommen bei Verbindungen XY noch eine Anzahl anderer Strukturtypen vor.

An erster Stelle steht der Typ, der zuerst beim CsCl beobachtet wurde und der daher als Cäsiumchloridtypus bezeichnet wird.

Seine Elementarzelle ist in Fig. 10 wiedergegeben. Jedes Ion ist bei dieser Struktur von acht entgegengesetzt geladenen Ionen in hexa-

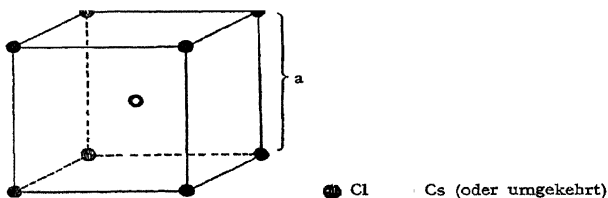



Fig. 10.

CsCl-Typus.

In diesem kristallisieren u. a. CsJ (a = 4,56), CsBr ($4{,}28_7$), TlJ (4,18), CsCl ($4{,}1_0$), NH_4Br (4,05), TlBr (3,97), NH_4Cl (3,86), TlCl (3,84).

edrischer Anordnung umgeben. Ebenso wie der Steinsalztypus gehört auch der Cäsiumchloridtypus der regulär-holoedrischen Kristallklasse an.

Dasselbe gilt auch noch für eine dritte Form, den Zinkblendetypus, dessen Elementarzelle in Fig. 11 gegeben ist. Bei dieser Struktur ist jedes Ion in tetraedrischer Anordnung von vier Ionen mit entgegengesetzter Ladung umgeben.

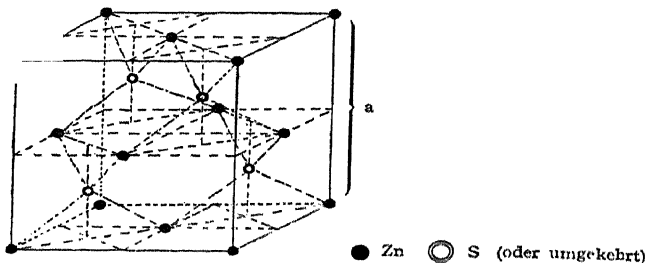



Fig. 11.
Zinkblende-Typus.
HgTe (6,44$_0$), HgSe (6.06$_8$), CuJ (6,05), HgS (5,84), CuBr (5,68), AlAs (5,63), BeTe (5.61), AlP (5,45), ZnS (5,42), CuCl (5,41), BeSe 5,13), BeS (4,86), CSi (4,37).

Auch bei einer hexagonalen Kristallform, dem in Fig. 12 wiedergegebenen Wurtzittypus, ist jedes Ion von vier entgegengesetzt geladenen umgeben.

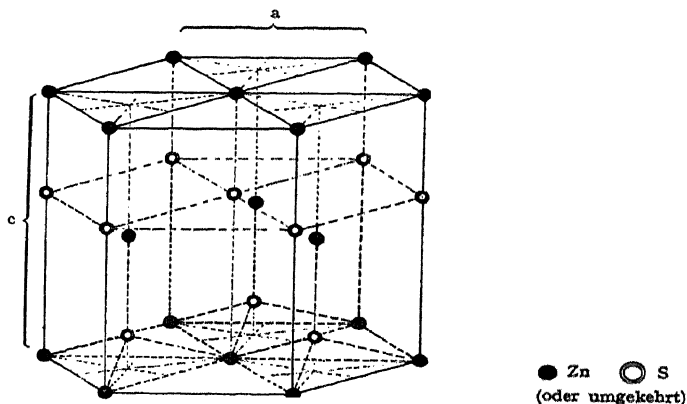



Fig. 12.
Wurtzit-Typus.
NH_4F (a = 4,39; c = 7,02), CdSe (4,30; 7,01), CdS (4,14; 6,72), ZnO (3,24; 5,18), AlN (3,11$_3$; 4,98$_1$). BeO (2,69; 4,37).

Im Cäsiumchlorid-, Steinsalz-, Zinkblende-(Wurtzit-)typus haben wir drei Gittertypen, die alle durch die Eigenart charakterisiert sind, daß jedes Ion in symmetrischer Weise von einer Anzahl von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben ist. Derartige Gitter nennt man Koordinationsgitter. Die hier erwähnten sind durch die Koordi-

nationszahlen 8, 6, 4 (4) gekennzeichnet, da ja im Cäsiumchlorid jedes Ion von acht Ionen mit entgegengesetzter Ladung umgeben ist usw.

Nun sollte man erwarten, daß der Cäsiumchloridtypus immer das stabilste Koordinationsgitter ergäbe, weil in diesem Gitter ja jedes Ion von der größten Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben ist. Tatsächlich wird sich später ergeben, daß die Energie des Cäsiumchloridtypus ein Minimum darstellt, solange wir nicht mit der S. 43 genannten Forderung, daß die entgegengesetzt geladenen Ionen sich berühren müssen, in Widerspruch geraten.

Nun hat Goldschmidt[1]) gezeigt, daß dieser Konflikt auftritt, wenn das Verhältnis der Ionenradien einen bestimmten Wert überschreitet. Solange die Radien beider Ionen ungefähr gleich sind, tritt als stabiles Gitter tatsächlich der Cäsiumchloridtypus mit der Koordinationszahl acht auf. Der kleinste Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen ist dabei $r_1 + r_2$, der zwischen zwei gleich geladenen Ionen $\frac{2}{3}\sqrt{3}\,(r_1 + r_2)$; so lange also r_1 und r_2 nur wenig voneinander verschieden sind, berühren sich zwei gleichgeladene Ionen nicht. (Vgl. Fig. 13, in der die Diagonalfläche eines Elementarwürfels dargestellt ist.)

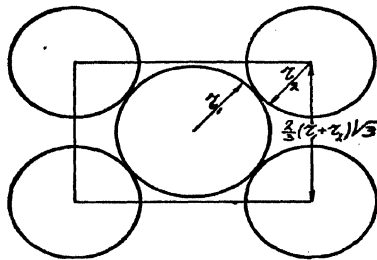



Fig. 13.

Denken wir uns nun aber, daß der Radius der Ionen, die ein willkürlich gewähltes, kleineres Ion umgeben, größer wird. Solange der Radius r_2 dieser umgebenden Ionen so klein bleibt, daß

$$2\,r_2 < \frac{2}{3}\sqrt{3}\,(r_1 + r_2)$$

ist, berühren sich die umgebenden Ionen gegenseitig noch nicht; bei

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1263 (1927). Die Annahmen von Goldschmidt berühren sich hier sehr stark mit denen von Magnus [Z. anorg. u. allgem. Chem. **124**, 288 (1922)] sowie denen von Hüttig u. Straubel [Z. anorg. u. allgem. Chem. **142**, 133, 135 (1925)].

einem bestimmten oberen Grenzwert von r_2 werden die umgebenden Ionen aneinanderstoßen; dieser Grenzwert wird durch die Gleichung

$2\,r_2 = \frac{2}{3}\sqrt{3}\,(r_1 + r_2)$, also $r_1 = (\sqrt{3} - 1)\,r_2 = 0{,}73\,r_2$ bzw. $r_2 = 1{,}37\,r_1$

gegeben.

Wird r_2 noch größer, dann hindern die umgebenden Ionen einander daran, sich dem entgegengesetzt geladenen Ion bis zur Berührung zu nähern; der Abstand zwischen positivem und negativem Ion wird größer als die Summe der Radien, der Energiegehalt nimmt zu.

Aus denselben Ionen wollen wir nun ein Steinsalzgitter aufbauen. Jedes Ion ist nun von sechs entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Der Energiegehalt dieses Systems ist nun zwar einerseits etwas größer als der eines Kristalls mit Cäsiumchloridstruktur aus den gleichen Ionen, weil seine Koordinationszahl kleiner geworden ist; andererseits ist er aber wesentlich kleiner, weil die entgegengesetzt geladenen Ionen nun so dicht zueinander kommen können, wie es ihre Größe zuläßt. Denn im Kochsalzgitter ist der Abstand zwischen zwei gleich geladenen Ionen

$$\frac{1}{2}\sqrt{2}\,(r_1 + r_2),$$

und erst bei einem Wert von

$$r_1 = (\sqrt{2} - 1)\,r_2 = 0{,}41\,r_2 \text{ bzw. } r_2 = 2{,}44\,r_1$$

werden die größeren gleich geladenen Ionen einander berühren. Ist dieser Wert für r_2 erreicht, so wird bei weiterer Vergrößerung auch der Steinsalztyp unstabil, indem nun das Zinkblendegitter den kleinsten Energieinhalt besitzt. Erst wenn

$$2\,r_2 = \frac{2}{3}\sqrt{6}\,(r_1 + r_2),$$

also

$$r_1 = \left(\frac{1}{2}\sqrt{6} - 1\right) r_2 = 0{,}22\,r_2 \text{ bzw. } r_2 = 4{,}5\,r_1$$

geworden ist — wenn also der doppelte Radius der größeren Ionen der Kante eines Tetraeders gleich geworden ist, dessen Abstand vom Eck- bis zum Schwerpunkt $(r_1 + r_2)$ ist — wird auch dieser Typus instabil.

Der Cäsiumchloridtypus ist also stabil, wenn das Verhältnis der Ionenradien innerhalb der Grenzen:

$$1 > \frac{r_1}{r_2} > 0{,}73$$

bleibt, der Natriumchloridtypus, wenn

$$0{,}73 > \frac{r_1}{r_2} > 0{,}41$$

ist, während das Gebiet von Zinkblende und Wurtzit-Struktur durch

$$0{,}41 > \frac{r_1}{r_2} > 0{,}22$$

bestimmt wird.

Aus der Tabelle der Ionengrößen nach Goldschmidt und Pauling können wir entnehmen, daß der Cäsiumchloridtypus bei höher geladenen Ionen nicht vorkommen kann, weil dann die Quotienten $\frac{r_1}{r_2}$ durchweg verhältnismäßig klein sind. In der Tat ist er auch nur bei Verbindungen einwertiger Ionen bekannt, wie TlCl, TlBr, CsCl, CsBr und CsJ, bei denen das Verhältnis der Ionenradien ungefähr innerhalb der erwähnten Grenzen liegt. Die anderen Alkalihalogenide haben durchweg Steinsalztyp, weil bei allen der Grenzwert $\frac{r_1}{r_2} = 0{,}73$ unterschritten ist.

Wird der Unterschied zwischen den Ionenradien sehr groß, wie z. B. in den Berylliumverbindungen, in ZnO, ZnS, CdS und anderen, so tritt der Wurtzit- oder Zinkblendetypus auf (Tabelle 6). In großen Zügen finden wir also den erwarteten Einfluß der Ionengröße auf die Kristallstruktur bestätigt.

Es gibt aber auch eine Anzahl von Abweichungen. Zum Teil sind diese darauf zurückzuführen, daß die Werte der Ionenradien noch nicht hinlänglich genau bekannt sind; ferner werden die angegebenen Grenzen etwas anders, wenn man der Tatsache Rechnung trägt, daß die Ionen nicht, wie wir bis jetzt angenommen haben, völlig starre Kugeln sind; es wird sich später (§ 23) zeigen, daß die bereits erwähnte zweite Eigenschaft der Ionen, die Polarisierbarkeit, die Form des Kristallgitters mitbestimmt.

Obwohl wir also die Kristallstruktur aus den Ionenradien allein nicht exakt vorhersagen können, so finden wir doch auch bei den Verbindungen AB_2 die Erwartungen in großen Zügen bestätigt. Solange die Größe des Ions A nicht wesentlich von der von B abweicht, entsteht der Calciumfluorid-Typus (meist kurz „Fluorit-Typus“ genannt), dessen Elementarzelle in Fig. 14 (S. 48) wiedergegeben ist. Um jedes A-Ion liegen acht B-Ionen, während jedes B-Ion tetraedrisch von vier A-Ionen umgeben ist.

Wird aber das Zentralion kleiner, so tritt ein anderer Typ auf, der Rutiltyp, in dem jedes A-Ion von sechs B-Ionen, und jedes B-Ion von drei A-Ionen umgeben ist, wie Fig. 15 (S. 48) zeigt.

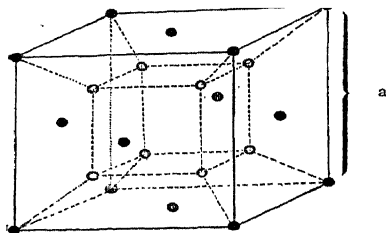



Fig. 14. Fluorit-Typus.

● Ca ◎ F

$SrCl_2$ (a = 6,9₈), Mg_2Pb (6,7₆), Na_2S (6,5₃), Mg_2Si (6,39), BaF_2 (6,19), SrF_2 (5,78), Cu_2S (5,5₉), ThO_2 (5,57), UO_2 (5,47), CaF_2 (5,45₁), CeO_2 (5,40), Li_2O (4,6₁).

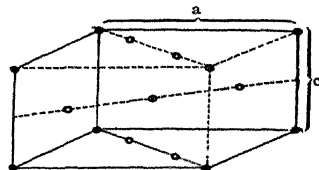



Fig. 15. Rutil-Typus.

● Ti ◎ O

PbO_2 (a = 4,9₆; c = 3,3₉), WO_2 (4,8₆; 2,7₇), SnO_2 (4,7₂; 3,1₇), ZnF_2 (4,7₂; 3,1₄), CoF_2 (4,7₀; 3,1₉), MgF_2 (4,6₄; 3,0₆), TiO_2 (4,58; 2,95), VO_2 (4,5₄; 2,8₈).

Die folgenden Beispiele zeigen, wie der Rutiltypus aus dem Fluorittypus entsteht, wenn das Verhältnis der Ionenradien zunimmt.

	Fluorit-Typus.			Rutil-Typus.	
	ThO_2,	CeO_2		SnO_2	TiO_2
Radienverhältnis:	0,84	0,77		0,56	0,48
	BaF_2	SrF_2	CaF_2	MnF_2	MgF_2
Radienverhältnis:	1,08	0,95	0,80	0,68	0,59.

Die durch die Polarisation auftretenden Schwierigkeiten sind hier noch wesentlicher als bei den Verbindungen AB, so daß eine ausführliche Besprechung der häufigsten Kristalltypen erst erfolgen kann, wenn wir auch diesen Einfluß in Rechnung stellen können (vgl. § 22 u. 23).

Kapitel III.

Bindungsenergie.

§ 12. Die Born'sche Gittertheorie.

Wenn man mit Kossel annimmt, daß die chemische Bindung auf der elektrostatischen Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen im Molekül beruht, so ist damit prinzipiell auch die Möglichkeit zur Berechnung der Molekülenergie gegeben, die bei der Bildung eines isoliert gedachten (z. B. gasförmigen) Moleküls aus seinen ebenfalls isoliert gedachten Ionen gewonnen wird. Diese ist natürlich gleich der für die Dissoziation in isolierte Ionen aufzuwendenden Energie. Diese Dissoziationsenergie hat selbstverständlich einen ganz anderen Wert — selbst das Vorzeichen kann umgekehrt sein — als die Energie, die nötig ist, um das gasförmige Molekül in zwei Atome — d. h. ganz allgemein in ungeladene Bestandteile — zu spalten; diese Energie wollen wir im folgenden Spaltungsenergie nennen. Um soviel wie möglich mit der gebräuchlichen Nomenklatur in Übereinstimmung zu bleiben, wollen wir die Energie, welche bei der Bildung des Moleküls aus ungeladenen Bestandteilen, d. h. bei dem der Spaltung entgegengesetzten Vorgange, frei wird, als Bildungsenergie bezeichnen. Die Spaltungsenergie ist natürlich zahlenmäßig gleich der Bildungsenergie[1]). Der Ausdruck Ionisierungsenergie soll die Energie bezeichnen, welche nötig ist, um von einem Atom oder einem Molekül ein oder mehrere Elektronen loszulösen, um so daraus ein positiv geladenes Ion zu bilden. Die letztgenannte Energie wird meistens in elektrischen Einheiten ausgedrückt und dann als Ionisierungsspannung (Volt × Ladung des Elektrons[2])) angegeben. Schließlich dürfen wir mit der oben angeführten Dissoziationsenergie nicht die Energie verwechseln, die sich auf die Spaltung in gelöste Ionen bezieht und die wir als elektrolytische Dissozia-

1) Diese Bildung aus Atomen ist nicht zu verwechseln mit der Bildung aus den Elementen in dem bei Zimmertemperatur vorliegenden Zustand, auf den sich die „Bildungswärme" der Thermochemie bezieht.

2) Für Volt × Elektron braucht man meist — inkorrekterweise — die abgekürzte Bezeichnung „Volt"; wir wollen stets E.-Volt schreiben; 1 E.-Volt = 23,00 kcal.

tionsenergie bezeichnen wollen. In allen Fällen wollen wir die dem System zugeführte (= aufgewandte) Energie als negativ, die vom System abgegebene (= gewonnene) Energie als positiv bezeichnen.

Besonders einfach wird die Berechnung der Molekülenergie, wenn wir, wie es im vorigen bereits geschehen ist, die Ionen zunächst noch als undeformierbare, starre Kugeln annehmen. Bezeichnen wir die Radien der Ionen eines binären Moleküls mit r_1 und r_2, so ist die Molekülenergie einfach gleich dem negativen Wert des elektrostatischen Potentials beider Ionen in Bezug aufeinander.

Die Kraft F, mit der sich zwei Ionen mit der Ladung e_1 und e_2 bei einem gegenseitigen Abstand r anziehen, ist gleich $-\frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$. Die Energie μ, die gewonnen wird, wenn die Ionen aus dem Unendlichen bis auf einen Abstand a gebracht werden, ist gleich

$$\mu = \int_{\infty}^{a} - F\,dr = \int_{\infty}^{a} \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}\,dr = \quad e_1 \cdot e_2$$

Für einwertige, entgegengesetzt geladene Ionen ist $e_1 = -e_2$, so daß die bei diesem Prozeß frei werdende Energie μ gleich $+\frac{e^2}{a}$ ist.

Die Molekülenergie M pro Gramm-Molekül ist also

$$M = N \cdot \mu = N \cdot \frac{e^2}{r_{Gl.}},$$

wobei $r_{Gl.}$ der Gleichgewichtsabstand, N die Loschmidt'sche Zahl ist.

Um diesen Betrag nimmt der Energieinhalt des Systems ab, wenn sich die entgegengesetzt geladenen Ionen aus dem Unendlichen zu dem im Molekül vorhandenen Abstande nähern. In der Potentialtheorie pflegt man die Energie eines Systems, in dem sich die Ionen im Abstand Unendlich befinden, gleich Null zu setzen; die potentielle Energie φ eines Einzelmoleküls ist also

$$\varphi = 0 - \mu = 0 - \frac{M}{N} = -\frac{M}{N} = -\frac{e^2}{r_{Gl.}}; \quad M = \mu \cdot N = -\varphi \cdot N.$$

Für eine binäre Verbindung mit Z-wertig geladenen Ionen wird die Molekülenergie $M = \frac{Z^2 \cdot e^2}{r_{Gl.}} \cdot N$.

Für eine Verbindung des Typus XY_2 findet man die Molekülenergie in völlig analoger Weise. Ist die Ladung des Y-Ions gleich Z, so ist die des X-Ions gleich 2 Z. Da die Y-Ionen gleichnamig geladen sind, werden sie einander abstoßen. Infolgedessen werden sie soweit wie möglich von-

einander entfernt bleiben und sich im Molekül an beiden Seiten des X-Ions einander diametral entgegengesetzt befinden. Nachdem diese Form des Moleküls feststeht, läßt sich nun die Molekülenergie ohne weiteres erhalten; zu ihrer Berechnung müssen wir folgendes in Rechnung setzen: 1) Zweimal das Potential eines Y-Ions in Bezug auf das X-Ion: $-2 \cdot \frac{2 Z^2 e^2}{r_{Gl.}}$; 2) einmal das Potential der beiden Y-Ionen aufeinander: $+\frac{Z^2 \cdot e^2}{r_{Gl.}}$. Für die gesamte potentielle Energie φ finden wir also: $\varphi = -\frac{Z^2 e^2}{r_{Gl.}}\left(4 - \frac{1}{2}\right)$, dabei ist $r_{Gl.} = r_x + r_y$; die Molekülenergie M ist wieder $-\varphi \cdot N$.

In gleicher Weise können wir die Molekülenergie von jedem beliebigen komplizierten Molekül berechnen, wenn wir nur den Abstand der verschiedenen Ionen voneinander kennen.

Nun hatten wir bereits erkannt, daß Kristalle mit Koordinationsgittern als praktisch unendlich ausgedehnte Moleküle aufzufassen sind; infolgedessen werden wir nun auch direkt die Energie berechnen können, die bei der Bildung eines Grammoleküls eines solchen Kristallgitters frei wird. Diese Energie werden wir nach Born[1]) die Gitterenergie nennen und mit U bezeichnen. Als Beispiel für diese Berechnung wählen wir das Steinsalzgitter (Fig. 9, S. 41). In diesem Gitter ist ein beliebig herausgegriffenes Natriumion von sechs Chlorionen im Abstande $r\,(=a/2)$ umgeben; es folgen zwölf Natriumionen im Abstand $r\sqrt{2}$, dann wieder acht Chlorionen im Abstand $r\sqrt{3}$, sechs Natriumionen im Abstand $r\sqrt{4}$, vierundzwanzig Chlorionen im Abstand $r\sqrt{5}$ usw.

Das Potential φ aller dieser Ionen in Bezug auf das Natriumion ist

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \quad . \quad . \quad . \quad . \right),$$

wobei die Summation bis ins Unendliche fortzusetzen ist. Nun hängt die Summe $\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} \quad . \quad . \quad . \right)$ nicht mehr von r, dem kürzesten Abstand zwischen zwei ungleichnamig geladenen Ionen, ab; wir können sie daher durch eine Konstante A ersetzen, die nur noch vom Gittertypus abhängt. Die genaue Berechnung von A ist für einige der wichtigsten Gittertypen zum ersten Male von Madelung[2]) ausgeführt worden, weshalb sie meist als Madelung'sche Konstante bezeichnet wird.

---

1) Vgl. u. a. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig 1923.
2) E. Madelung, Physik. Z. 19, 524 (1918).

Um nun die Gitterenergie zu finden, müssen wir das Potential aller Ionen in Bezug auf alle anderen kennen. Der gefundene Ausdruck ist also noch mit 2 N, d. h. der Anzahl Ionen pro Gramm-Molekül, zu multiplizieren. Auf diese Weise haben wir aber alle Ionen doppelt gezählt, weil wir sowohl das Potential eines Ions q in Bezug auf ein Ion s berücksichtigt haben, als auch das von s auf q. Wir müssen daher das Endresultat noch durch zwei dividieren und finden

$$U = -\varphi \cdot N = +N \cdot A \cdot \frac{e^2}{r},$$

und für ein Gitter aus Z-wertigen Ionen

$$U = +N \cdot Z^2 A \cdot \frac{e^2}{r} \cdot$$

Dieser Ausdruck stellt aber nur eine erste Näherung dar, da er ja unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Ionen als starre, unveränderliche Kugeln aufzufassen sind. Dies würde bedeuten, daß bei einem bestimmten Abstand plötzlich zwischen den Ionen eine unendlich große abstoßende Kraft auftreten würde; derartige Kristalle würden also z. B. nicht kompressibel sein. Eine sicherlich schon bessere Näherung erhalten wir, wenn wir annehmen, daß zwischen zwei Ionen (oder Atomen) immer abstoßende Kräfte wirksam sind, die aber mit zunehmendem Abstand zwischen den Ionen schnell abnehmen. Eine derartige abstoßende Kraft K kann man immer durch eine Potenzreihe von $1/r$ darstellen, die die allgemeine Form

$$K = \frac{\alpha_1}{r} + \frac{\alpha_2}{r^2} + \frac{\alpha_3}{r^3} + \cdots\cdots$$

hat.

Ausgehend von einem schematisierten Atommodell haben Born und Landé[1]) zeigen können, daß diese Potenzreihe praktisch durch den viel einfacheren Ausdruck

$$K = \frac{\alpha_p}{r^p}$$

ersetzt werden kann, wobei p ungefähr gleich 10 zu setzen ist.

1) M. Born und A. Landé, Verh. deutsch. physik. Ges. **20**, 210 (1918); M. Born, Verhandl. deut. physik. Ges. **20**, 230 (1918). In diesem schematisierten Ionenmodell wurde angenommen, daß die 8 Außenelektronen starr an den Ecken eines Würfels sitzen (vgl. dazu auch S. 79); das war natürlich nur eine sehr grobe Näherung. Trotzdem hat sich der Born-Landé'sche Ansatz sehr bewährt. Das Verständnis der Abstoßungskräfte ist durch die Entwicklung der Quantenmechanik sehr gefördert worden (vgl. Kapitel XI).

Es ist einleuchtend, daß man über die zwischen den Ionen wirksamen abstoßenden Kräfte, d. h. über die Funktion K, näheres erfahren kann, wenn man die Erscheinungen studiert, die auftreten, wenn Ionen (bzw. Moleküle) in irgendeiner Weise aufeinander stoßen, bzw. einander sehr stark genähert werden. So wird diese Funktion z. B. auch die Kraft angeben, mit der ein Kristall gegen das Zusammendrücken Widerstand leistet. Born hat daher die Kompressibilität der Kristalle nach dieser Richtung ausgewertet und kommt — wenigstens für die Alkalihalogenide — zu dem Schluß, daß der Wert des Exponenten p in dem Ausdruck α_p/r^p ungefähr 10 sein muß. Aus der Kompressibilität kann aber der Wert von p nicht mit großer Sicherheit bestimmt werden.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führten Untersuchungen von Lennard-Jones.[1]) Dieser geht von dem Gedanken aus, daß es möglich sein müßte, die Funktion K — die ja nicht von der Ladung des Ions abhängt! — durch das Studium der beim Zusammenstoß der Edelgasatome auftretenden Erscheinungen zu bestimmen, wie sie sich z. B. in der inneren Reibung und den Konstanten der Zustandsgleichung äußern.

Ist K für Edelgasatome bekannt, so ist damit auch die Berechnung der Abstoßungsfunktion für die edelgasartigen Ionen möglich. Der Wert für p, der aus dieser Untersuchung folgt, variiert zwischen 9 und 11, je nachdem mit welchen Ionen man es zu tun hat. Im folgenden wollen wir für p stets den mittleren Wert 10 gebrauchen.

Wenn zwei Ionen einander mit der Kraft $K = \frac{\alpha_p}{r^p}$ abstoßen, dann wird die Arbeit

$$-\int_{\infty}^{a} \frac{\alpha_p}{r^p}\, dr = \frac{\alpha_p}{(p-1)\, a^{p-1}}$$

nötig sein, um die beiden Ionen von dem Abstand Unendlich auf den Abstand a zu nähern. Wir wollen uns der meist gebräuchlichen Schreibweise anschließen und dieses Abstoßungspotential im folgenden mit

1) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. A **106**, 441, 463, 709 (1924); **107**, 157 (1925); J. E. Jones und A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. Lond. A **107**, 636 (1925); J. E. Lennard-Jones und P. A. Taylor, Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 476 (1925); J. E. Lennard-Jones und Cook, Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 214 (1926); J. E. Lennard-Jones und Dent, Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 230 (1926).

$$\frac{B}{r^n}$$

bezeichnen, worin B für $\frac{\alpha_p}{p-1}$ und n für $p-1$ eingesetzt ist.

Wenn wir die Abstoßungsenergie in Rechnung stellen, erhalten wir für die Gitterenergie schon einen besseren Näherungswert. Wir berechnen wieder die Abstoßungsenergie eines Ions in Bezug auf alle anderen, und erhalten so eine Reihe, die der, welche uns die Madelungsche Konstante lieferte, ähnlich ist; in dieser Reihe kommen aber, da hier alle Kräfte abstoßend wirken, nur positive Vorzeichen vor; außerdem treten an Stelle von Wurzeln hohe Potenzen auf. Da diese Reihe schnell konvergiert, ist die Berechnung viel einfacher als die der Madelung'schen Konstanten. Nehmen wir an, daß die Summation einen Wert β liefert, so wird die Gitterenergie

$$U = + \left(\frac{Z^2 e^2}{r} A - \frac{B\beta}{r^n}\right) N.$$

B ist im allgemeinen nicht bekannt; es wird sich aber zeigen, daß dies für eine exakte Berechnung der Gitterenergie auch nicht nötig ist, wenn wir nur die Abstände aller Ionen untereinander kennen, was im allgemeinen der Fall ist.

Die Elimination von B läßt sich folgendermaßen durchführen. Im Kristall muß zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften Gleichgewicht herrschen. Jeder Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die Energie ein Minimum ist, d. h. also, daß die erste Ableitung der Energie nach den Variablen Null sein muß; als einzige Variable tritt hier der Abstand r auf, der im Gleichgewichtszustand den Wert $r_{Gl.}$ haben möge. Die Differentiation von U ergibt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_{Gl.}} = N\left(-\frac{Z^2 e^2}{r_{Gl.}^2} A + \frac{n B \beta}{r_{Gl.}^{n+1}}\right) = 0.$$

Hieraus folgt:

$$B\beta = \frac{Z^2 e^2 A r_{Gl.}^{n-1}}{n}.$$

Wenn wir dies für U einsetzen, finden wir:

$$U = \frac{n-1}{n} \frac{Z^2 e^2}{r_{Gl.}} A N.^{1)}$$

Somit ist die Gitterenergie vollkommen berechenbar, wenn nur die Kristallstruktur, d. h. die Form des Gitters, und der Ionenabstand

1) In Zukunft schreiben wir statt $r_{Gl.}$ der Einfachheit halber r.

bekannt sind. Aus der Formel sehen wir, daß der Wert von n nur einen geringen Einfluß auf das Resultat hat; ist dieser Wert nicht 10, wie wir angenommen haben, sondern z. B. 9, dann wird der hierdurch entstandene Fehler für U

$$\frac{9}{10} - \frac{8}{9} = \frac{1}{90},$$

d. h. nur ungefähr 1%. Auch die Tatsache, daß der die Abstoßungskraft als Funktion des Abstandes bezeichnende Ausdruck in Wirklichkeit komplizierter sein dürfte, als wir hier angenommen haben, wird vermutlich das Resultat nicht sehr stark beeinflussen; denn der auf die Abstoßung zurückgehende Anteil der Gitterenergie beträgt ja insgesamt nur wenig mehr als 10%.

Für einzelne Ionen sind aus der Arbeit von Lennard-Jones[1]) außer den Werten für n auch die von B bekannt. In diesem Fall können wir dann direkt den Abstand der Ionen im Gitter berechnen, da ja nun in der obenstehenden Gleichgewichtsgleichung $N\left(-\frac{Z^2 e^2}{r_{Gl.}^2} A + \frac{n B \beta}{r_{Gl.}^{n+1}}\right) = 0$ die Größe $r_{Gl.}$ die einzige Unbekannte ist. Auf diese Weise werden wir später eine Anzahl von Ionenabständen in freien Molekülen berechnen und dann daraus die Molekülenergie ermitteln.

Es wird nun auch verständlich sein, warum wir die Berechnung der Dissoziationsenergie zuerst bei den Kristallgittern durchgeführt haben. Für die Gitter ist ja im allgemeinen der Ionenabstand durch die Röntgenuntersuchung genau bekannt; bei Einzelmolekülen hingegen kennt man die Abstände nur in sehr wenigen Fällen und auch dort nicht so genau wie in Gittern.[2])

Dies ist aber nicht der einzige Grund dafür, weshalb wir zuerst die Energieberechnung von Gittern behandeln. Zwei Ionen werden im allgemeinen unter dem Einfluß der elektrischen Kräfte, die sie aufeinander ausüben, Deformationen erleiden; diese äußern sich in Verschiebungen der Elektronen in Bezug auf den Kern, eine Erscheinung, die ganz analog der Influenz ist, die zwei elektrisch geladene Kugeln aufeinander ausüben. (Vgl. Kapitel IV.)

---

1) S. Anmerkung auf S. 53.

2) Atomabstände in Gasmolekülen kann man entweder aus den Bandenspektren (Trägheitsmomente) erhalten, oder in neuester Zeit auch durch Interferenzversuche mit Röntgenstrahlen (vgl. Debye, Z. Elektrochem. 36, 612 [1930]) oder Elektronenstrahlen (vgl. Mark und Wierl, Z. Elektrochem. 36, 675 [1930]). Die beiden letztgenannten Methoden sind grundsätzlich den Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode für Kristallpulver sehr ähnlich.

Diese Deformation, die man besser als Polarisation[1]) bezeichnet, ist nun vor allen Dingen dann wichtig, wenn ein Ion eine einseitige Anziehung (oder Abstoßung) erfährt. Im Gitter hingegen heben sich die Wirkungen der umgebenden Ionen nahezu ganz auf, so daß wir bei der Berechnung der Gitterenergie nur einen kleinen Fehler begehen, wenn wir die Polarisation ganz vernachlässigen. Dies gilt aber nur für Koordinationsgitter, dagegen nicht mehr für Molekülgitter, wie z. B. SnJ_4, weil hier die negativen Ionen nicht mehr symmetrisch von entgegengesetzt geladenen umgeben und somit stark polarisiert sind.

Beschränken wir uns also vorläufig auf die Koordinationsgitter, so gibt der Ausdruck:

$$U = \frac{n-1}{n} \frac{Z^2 e^2}{r} A N, \text{ wobei } n = 9 \text{ ist,}$$

in befriedigender Näherung den Wert für die Gitterenergie wieder. Die Madelung'sche Konstante A hat hierin folgende Werte:

für den Cäsiumchloridtyp	$A = 1{,}763$
für den Steinsalztyp	$A = 1{,}748$
für den Zinkblendetyp	$A = 1{,}639$.

Für den CaF_2-Typ ist dieser Wert zum erstenmal von Landé und Bormann[2]) berechnet worden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Ladung des Calciumions 2e ist, findet man

$$A = 5{,}039\,.$$

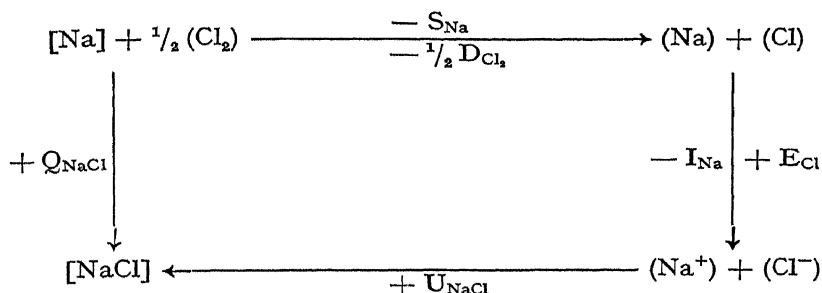
Hierzu gehört dann der Wert $Z = 1$; beim Thoriumoxyd, das ebenfalls nach diesem Typ kristallisiert, muß für Z der Wert 2 eingesetzt werden.

Die Bedeutung der Gitterenergie liegt nun darin, daß wir sie mit anderen Größen, z. B. der Bildungswärme, in Beziehung setzen können. Am einfachsten läßt sich dies mit Hilfe eines von Born[3]) aufgestellten Kreisprozesses erklären.

---

1) Unter Deformation versteht man eine ganze Reihe von Erscheinungen: Verzerrungen im Gitter, mechanische Formänderungen usw., während es sich hier um eine ganz bestimmte, reversible Ladungsverschiebung in einem Atom oder Ion handelt.

2) A. Landé, Verh. deutsch. physik. Ges. 20, 217 (1918); F. Bormann, Z. Physik 1, 55 (1920).

3) M. Born, Verh. deutsch. physik. Ges. 21, 679 (1919). Die hier gegebene Schreibweise rührt von F. Haber, Verh. deutsch. physik. Ges. 21, 750 (1919) her.

Gehen wir von einem Grammatom festen (eckige Klammern) Natriums und von einem halben Grammolekül gasförmigen (runde Klammern) Chlors aus. Das Natrium bringen wir in Dampfform (Na); hierfür müssen wir die Sublimationswärme des Natriums S_{Na} pro Grammatom zuführen; gleichzeitig denken wir uns das Chlormolekül in Atome gespalten, wofür pro Grammatom die Spaltungsarbeit ${}^1/_2\,D_{Cl_2}$ geleistet werden muß. Nun entreißen wir dem gasförmigen Natriumatom ein Elektron, um so ein gasförmiges Natriumion (Na^+) zu bilden; hierfür müssen wir die Ionisierungsarbeit I_{Na} pro Grammatom zuführen. Gleichzeitig lassen wir das Chloratom ein Elektron aufnehmen, wodurch ein Chlorion (Cl^-) gebildet wird; hierbei gewinnen wir pro Grammion die Elektronenaffinität[1] E_{Cl}. Jetzt lassen wir die so gebildeten gasförmigen Ionen zu einem Natriumchlorid-Kristall zusammentreten, wodurch wir gemäß der Definition die Gitterenergie U_{NaCl} gewinnen. Wenn wir, wie bereits S. 50 bemerkt, die gewonnene Energie mit positivem, die aufgewandte mit negativem Vorzeichen versehen, erhalten wir durch Addition der Energieänderungen bei den Einzelprozessen die Gesamtenergieänderung des Systems.

Zu dem gleichen Endzustand hätten wir auch dadurch kommen

1) Es war vielleicht nicht sehr glücklich, die Elektronenaffinität als besondere, neue Größe einzuführen; es wird so leicht die nahe Beziehung zur Ionisierungsarbeit übersehen. Wir haben ja für jedes Element verschiedene Ionisierungsarbeiten zu unterscheiden, je nachdem ob das Elektron von einem ungeladenen oder von einem einfach oder doppelt oder dreifach usw. geladenen Atom entfernt wird. Es wäre ganz folgerichtig, von der Ionisierungsarbeit etwa des einfach negativ geladenen Chlor-Ions zu sprechen, d. h. von der Arbeit, die notwendig ist, um ein Cl^--Ion in ein neutrales Cl-Atom zu überführen. Statt dessen bezeichnet man den negativen Wert dieser Größe als Elektronenaffinität und verwischt damit eigentlich den Zusammenhang.

können, daß wir [Na] und $^1/_2$ (Cl_2) direkt unter Bildung des festen Salzes [NaCl] aufeinander hätten einwirken lassen, wobei wir die Bildungswärme Q_{NaCl} erhalten hätten.

Es muß also die Gleichung

$$Q_{NaCl} = - S_{Na} - {}^1/_2 D_{Cl_2} - I_{Na} + E_{Cl} + U_{NaCl}$$

gelten, so daß sich für die Gitterenergie die Beziehung

$$U_{NaCl} = S_{Na} + I_{Na} + {}^1/_2 D_{Cl_2} - E_{Cl} + Q_{NaCl}$$ ergibt.

Falls alle Größen rechts des Gleichheitszeichens durch direkte Messung bestimmbar sind, ist es möglich, die Gitterenergie aus lauter experimentellen Daten abzuleiten und mit den theoretisch berechneten Werten zu vergleichen. Dabei beziehen sich alle Werte auf $T = 0^0$.

Die Sublimationswärmen der Metalle sind für einzelne Elemente gut bekannt, sei es aus direkten kalorimetrischen Messungen, sei es aus der Änderung des Sublimationsdruckes mit der Temperatur (Clapeyron); in den meisten Fällen kennt man sie allerdings nur annähernd.

Die Spaltungsenergie, z. B. die der Halogene, war bisher nur nach Bodenstein, v. Wartenberg und Henglein[1]) aus Messungen der Dissoziationskonstanten als Funktion der Temperatur bekannt. Neuerdings kennt man optische Methoden, die gestatten, diese Größen äußerst genau zu bestimmen[2]).

Die Ionisierungsenergie kann für Metallatome nach der Franck-Hertz'schen[3]) Methode des Elektronenstoßes bestimmt werden. Viel genauer kann diese Größe aber aus Spektraldaten berechnet werden, nämlich aus der Grenzfrequenz der Hauptserie im Metalldampfspektrum (vgl. S. 5).

Die Elektronenaffinität der elektronegativen Atome ist am schwersten zu bestimmen. Man glaubte früher, daß man diese Daten aus Spektraldaten (kleinste Frequenz der kontinuierlichen Absorption) erhalten könnte; diese Auffassung mußte neuerdings aufgegeben werden. Wir kennen zurzeit auf einem von der Gittertheorie unabhängigen Wege

1) M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **16**, 966 (1910); **22**, 337 (1916); H. v. Wartenberg und F. A. Henglein, Ber. **55**, 1003 (1922); F. A. Henglein, Z. anorg. u. allgem. Chem. **123**, 137 (1922); vgl. auch K. Wohl und W. Kadow, Z. physik. Chem. **118**, 460 (1925).

2) Vgl. z. B. die Zusammenfassung von J. Franck, Z. Elektrochem. **36**, 581 (1930).

3) J. Franck und G. Hertz, Ber. deutsch. physik. Ges. **16**, 457 (1914).

nur die Elektronenaffinität des Jods, die J. E. Mayer[1]) kürzlich zu $3{,}1_6$ E.-Volt bestimmt hat. Experimentell hat Mayer hierzu die Gleichgewichte $(KJ) \rightleftarrows (K^+) + (J^-)$, bzw. $(CsJ) \rightleftarrows (Cs^+) + (J^-)$ bestimmt; er konnte dann E_J aus folgenden Gleichungen — die sich sämtlich auf $T = 0°$ beziehen — erhalten:

$$(MJ) \rightarrow (M^+) + (J^-) - Q_1$$
$$(MJ) \rightarrow (M) + (J) - Q_2$$
$$(M) \rightarrow (M^+) + \text{Elektron} - Q_3$$

$$(J) + \text{Elektron} = (J^-) + E_J$$
$$E_J = Q_2 + Q_3 - Q_1$$

Die Bildungswärmen endlich sind kalorimetrisch zu bestimmen.

Für die Alkalijodide sind alle Angaben hinreichend genau bekannt. Die Berechnung liefert hier beispielsweise:

$$U_{NaJ} = S_{Na} + I_{Na} + {}^1/_2\, D_{J_2}{}^{2)} - E_J + Q_{NaJ}$$
$$U_{NaJ} = 26 + 118 + 26 - 73 + 69 \text{ kcal},$$

d. h. $U_{NaJ} = 166$ kcal, während die Berechnung nach Born 160 kcal ergibt.

§ 13. Größen, die zur Berechnung von Gitterenergien mit Hilfe von Kreisprozessen nötig sind.

Wenn wir die Berechnung der Gitterenergie auch auf andere Verbindungen ausdehnen wollen, so brauchen wir dafür stets: 1.) die Ionisierungsspannung (I), 2.) die Elektronenaffinität (E), 3.) die Sublimationswärme des Metalls (S), 4.) die Spaltungsarbeit (D) der die negativen Ionen liefernden Moleküle, sowie ferner entweder 5a) den Abstand der Ionen im Kristall (r) oder 5b) die Konstante für die Bornsche Abstoßungsenergie (B).

Von diesen Größen müssen die Sublimationswärme und die Spaltungsarbeit für jedes Element besonders gemessen werden. Die Abstoßungskonstante B und der Ionenabstand r sind Größen, die, wie wir durch die Arbeiten von Goldschmidt und Pauling wissen, unmittelbar mit dem Volumen der Ionen zusammenhängen. Für den Abstand r, bis zu dem sich zwei Ionen im Kristall einander nähern, ist dies besonders einleuchtend (vgl. § 11). Daß in dem B-Wert des Born'schen Ansatzes die Ionengröße enthalten ist, erkennt

1) Z. Physik 61, 798 (1930).
2) Vermehrt um die Sublimationswärme des Jods.

man aus folgendem: Ein großer Wert für B bedeutet ja, daß die Ionen relativ große abstoßende Kräfte aufeinander ausüben; infolgedessen sind diese abstoßenden Kräfte schon bei verhältnismäßig großen Abständen gleich den Coulomb'schen Anziehungskräften, die ja nur von Ladung und Abstand, nicht aber von der Ionengröße abhängig sind. Ionen mit großen B-Werten werden sich daher weniger nahe kommen können als ein Ionenpaar, dessen B-Werte kleiner sind. Je größer B ist, desto größer wird auch der Gleichgewichtsabstand der Ionen (r).

Ionisierungsspannung und Elektronenaffinität betreffen den Übergang aus dem Atom- in den Ionenzustand und stehen daher auch mit den Eigenschaften der Atome in Zusammenhang, insbesondere mit ihrer Größe.

Bei einem Atom mit großem Volumen werden sich die Elektronen, die bei der Ionisation entfernt werden, in einem größeren mittleren Abstand vom Kern befinden als bei einem Atom mit kleinem Volumen. In einer Reihe homologer Elemente wird also mit zunehmendem Atomvolumen die Ionisierungsspannung abnehmen. Ein ungefähres Maß für die Atomgröße haben wir in dem Volumen, das durch ein Grammatom eingenommen wird, dem Atomvolumen. Dieses hängt natürlich von der Temperatur der Messung und vom Aggregatzustand ab[1]). Wenn wir die Atomvolumina für eine Reihe homologer Elemente, wie z. B. die Alkalimetalle, messen, dann werden diese Zahlen die Verhältnisse der richtigen Atomgrößen einigermaßen wiedergeben[2]). In der folgenden Tabelle stehen nacheinander die Werte für die Ionisierungsspannungen und die Atomvolumina bei 0^0 abs.

Tabelle 7.

	I (E.-Volt)	At.-Vol (cm^3)
Li	5.37	12.6
Na	5.12	22.8
K	4.32	43.4
Rb	4.16	53.1
Cs	3.88	66

1) In Frage kommt natürlich nur der flüssige oder noch besser der feste Zustand, denn im Gaszustand sind nach Avogadro die Mol.-Volumina aller Stoffe praktisch gleich.

2) Allerdings geben die Atomvolumina nur ein sehr rohes Maß für die wirkliche Größe der Atome, da das Atomvolumen außer von der wirklichen Raumerfüllung auch noch von dem Raum zwischen den Atomen abhängt. Dieser zwischenatomare Raum wird namentlich bei sehr verschiedenen

Wir sehen hier deutlich, daß bei größer werdendem Atom die Ionisierungsspannung abnimmt.

Auch in den Horizontalreihen des Periodischen Systems besteht ein Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Ionisierungsspannung. Aus der bereits 1869 durch Lothar Meyer gegebenen Kurve der Atomvolumina wissen wir, daß die Alkalimetalle ein besonders großes Volumen haben. Dies Volumen nimmt ab, wenn wir zu den Erdalkalimetallen kommen. In Übereinstimmung hiermit finden wir nun auch bei diesem Übergang ein Zunehmen der Ionisierungsspannung (Tabelle 8). Die Übereinstimmung geht sogar so weit, daß einzelne Besonderheiten, die bei den Atomräumen zu finden sind, auch bei den Ionisierungsspannungen auftreten. In der Reihe der Alkalimetalle ist das Zunehmen der Atomvolumina vom Lithium zum Cäsium nicht gleichmäßig. Am größten ist der Unterschied zwischen Na und K, am kleinsten zwischen K und Rb; dasselbe finden wir auch bei den Ionisierungsspannungen. Einen ähnlichen Zusammenhang sehen wir auch bei den Erdalkalimetallen.

Tabelle 8.

	I (E.-Volt)	At.-Vol (cm^3)
Be	9.50	4.8
Mg	7.61	13.8
Ca	6.08	25.6
Sr	5.67	33.2
Ba	5.19	37.3

Von großer Bedeutung ist die Verschiedenheit der Atomvolumina zwischen den Elementen der Hauptreihen — d. h. den Elementen, die bei der Bildung positiver Ionen Edelgaskonfiguration annehmen — und denen der Nebenreihen — d. h. den Elementen, welche Ionen mit achtzehn Außenelektronen geben. Diese letzteren sind alle durch ein kleines Atomvolumen gekennzeichnet und haben demgemäß eine große Ionisierungsspannung. In der folgenden Tabelle sind die Atomvolumina und die Ionisierungsspannungen von Elementen der Haupt- und Nebenreihen derselben Periode verglichen (Tabelle 9, S. 62).

Stoffen (z. B. Diamant und Edelgase!) einen prozentual verschiedenen Anteil am Gesamtvolumen ausmachen. Immerhin ist das Atomvolumen, das ja die Raumbeanspruchung angibt, namentlich bei ähnlichen Elementen zu einer ersten Orientierung über die Größe der Atome brauchbar. Die im folgenden benutzten Werte für die Atomvolumina entstammen einer unveröffentlichten Zusammenstellung von W. Biltz.

Tabelle 9.

	I (E.-Volt)	At.-Vol. (cm^3)		I (E.-Volt)	At.-Vol (cm^3)
K	4.32	43.4	Ca	6.08	25.6
Cu	7.69	7.0	Zn	9.35	9.0
Rb	4.16	53.1	Sr	5.67	33.2
Ag	7.54	10.1	Cd	8.95	12.7
Cs	3.88	66	Ba	5.19	37.3
Au	9.25	10.1	Hg	10.39	13.8

In den Nebenreihen fällt es besonders auf, daß die Ionisierungsspannungen von Au und Hg höher sind als die von Ag und Cd. Das Atomvolumen nimmt zwar in den Vertikalreihen des Periodischen Systems im allgemeinen zu; zwischen den mit Zirkon bzw. mit Hafnium beginnenden Elementreihen ist diese Zunahme aber sehr klein, teilweise findet sogar ein Absinken statt. Diese Eigentümlichkeit hängt damit zusammen, daß bei den seltenen Erden die N-Gruppe der Elektronen vervollständigt wird, womit eine Verringerung des Atomvolumens parallel geht. Späterhin kommen wir auf diese sogenannte „Lanthanidenkontraktion", die dem normalen Ansteigen des Atomvolumens in einer Vertikalreihe entgegenwirkt, noch ausführlich zurück (vgl. § 42).

Bis jetzt haben wir nur die Ionisierungsspannungen für das erste Elektron betrachtet. Um aber z. B. ein Magnesiumion mit Edelgaskonfiguration zu erhalten, müssen wir noch ein zweites Elektron abspalten. Die hierzu benötigte Energie muß erheblich größer sein, als die für das erste Elektron aufgewendete, weil dieses Elektron nun von einem doppelt geladen zurückbleibenden Ion abgetrennt werden muß. Näherungsweise müßten wir erwarten, daß dieser Wert dem doppelten Betrag der Ionisierungsspannung des ersten Elektrons entspricht. Tabelle 10 lehrt, daß in der Tat I_2 beinahe doppelt so groß ist wie I_1.

Tabelle 10.

	I_1	I_2	I_2/I_1
Mg	7.61	14.97	1.96
Ca	6.08	11.82	1.95
Sr	5.67	11.0	1.94
Ba	5.19	9.95	1.92
Zn	9.35	17.89	1.91
Cd	8.95	16.8	1.89
Hg	10.39	18.67	1.80

Auch für die Elektronenaffinität ist ein Zusammenhang mit dem Atomvolumen unverkennbar. Die Elektronenaffinitäten sind aber viel schwieriger als die Ionisierungsspannungen zu erhalten, weil sie nur indirekt aus den Gitterenergien abgeleitet werden können; nur E_J ist direkt bestimmt, vgl. S. 58.

Auch wenn man die Werte für die Elektronenaffinitäten nicht kennt, so ist es doch möglich, die Born'sche Berechnung der Gitterenergie nachzuprüfen. Sind für ein Alkalihalogenid alle anderen Größen, die in dem Kreisprozeß (S. 57) zur Berechnung der Gitterenergie vorkommen, bekannt, so kann man mit Hilfe der Gitterenergie die Elektronenaffinität berechnen. Es war daher schon bei der Aufstellung der Theorie eine wesentliche Stütze für ihre Richtigkeit, daß Born auf diese Weise aus allen Alkalichloriden zu ungefähr demselben Wert für die Elektronenaffinität des Chlors kam.

Da in allen derartigen Kreisprozessen die Elektronenaffinität immer mit der Spaltungsenergie zusammen vorkommt, hat nur die Größe D/2—E praktische Bedeutung. Born[1]) fand nun für Chlor folgende Werte:

	D/2—E (in kcal)
LiCl	—58
NaCl	—53
KCl	—63
RbCl	—77
CsCl	—61

Aus diesen Zahlen sieht man aber auch, daß die bei den verschiedenen Halogeniden erhaltenen E_{Cl} -Werte doch nicht ganz gleich sind. Man muß bedenken, daß sämtliche Vernachlässigungen bei der Berechnung der Gitterenergie in die E-Werte eingehen. Wir werden im folgenden nachstehende E-Werte benutzen: $E_F = 4{,}0$; $E_{Cl} = 3{,}8$; $E_{Br} = 3{,}4$; $E_J = 3{,}1$ E.-Volt; dies entspricht folgenden D/2—E-Werten[2]): F —2,6; Cl —2,5; Br —2,3; J —2,0 E.-Volt. Von diesen E-Werten, die erwartungsgemäß mit zunehmendem Volumen des Halogens fallen, ist nur der für Jod experimentell bestimmt und auf etwa 0,15 E.-Volt sicher; die Unsicherheit beträgt bei den übrigen mindestens 0,2—0,3 E.-Volt (5—7 kcal).

Die nachstehende Tabelle 11 (S. 64) zeigt die aus dem Kreisprozeß mit diesen E-Werten gewonnenen und die theoretisch berechneten Gitterenergien für die Alkalihalogenide. Die Übereinstimmung ist zwar durch-

1) Verh. deutsch. physik. Ges. 21, 709 (1919).

2) In D/2 ist beim Br die Verdampfungs-, beim J die Sublimationswärme enthalten.

weg sehr befriedigend; aber man sieht doch, daß sich in den Abweichungen Gänge zeigen, und daß es unmöglich ist, E-Werte zu finden, mit denen sich alle Gitterenergien ganz genau darstellen lassen. Der Grund liegt scheinbar darin, daß einmal der Einfluß der Polarisation (vgl. Kapitel IV u. VI) und zum anderen der der verschiedenen Größe[1]) von Anion und Kation vernachlässigt ist.

Tabelle 11.
Gitterenergien (kcal).

	F		Cl		Br		J	
	$U_{theoret.}$	$U_{Kreispr.}$	$U_{theoret.}$	$U_{Kreispr.}$	$U_{theoret.}$	$U_{Kreispr.}$	$U_{theoret.}$	$U_{Kreispr.}$
Li	—	250	191	206	178	196	162	182
Na	224	220	184	183	174	177	160	166
K	193	197	166	168	158	164	147	154
Rb	185	189	158	163	151	159	142	149
Cs	172	181	148	157	141	153	133	145

Über die Elektronenaffinität der übrigen Elemente, die negative Ionen bilden, ist außerordentlich wenig bekannt.

Bei der Berechnung der Gitterenergie von Oxyden, Nitriden usw. interessiert uns nicht die Energie, die gewonnen wird, wenn wir einem Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Atom ein Elektron zuführen; denn es müssen ja so viele Elektronen zugefügt werden, bis das betr. Atom Edelgaskonfiguration erhält. Nun wird auch beim O und N das Zufügen des ersten Elektrons, ebenso wie bei den Halogenen, einen Energiegewinn mit sich bringen; das zweite Elektron hingegen wird dann durch das bereits einfach negativ geladene Ion abgestoßen, so daß für diesen Prozeß Energie zugeführt werden muß. Man kann schätzen, daß diese Energie von derselben Größenordnung sein wird wie die Ionisierungsspannung, d. h. die Energie, die nötig ist, um einem neutralen Atom ein Elektron zu entreißen. In der ersten Periode des Periodischen Systems beträgt die Ionisierungsspannung für das erste Elektron 6 bis 12 E.-Volt. Nehmen wir an, daß die Elektronenaffinität für das erste Elektron beim Sauerstoff ebenso wie bei den Halogenen ungefähr + 4 E.-Volt beträgt, so kommen wir zu dem Resultat, daß die Gesamtelektronenaffinität des Sauerstoffs negativ sein muß.

Für den Übergang vom Stickstoffatom zum dreifach negativ geladenen Stickstoffion müssen wir außerdem noch ein drittes Elektron

1) Vgl. Pauling, Z. Kristallogr. 87, 377 (1928).

hinzufügen, wofür eine Energie aufgewendet werden muß, die mit der zweiten Ionisierungsspannung eines Atoms der ersten Periode vergleichbar ist. Da dieser Wert für Kohlenstoff und Bor ungefähr 24 E.-Volt beträgt, können wir annehmen, daß die Gesamtelektronenaffinität des Stickstoffs von der Größenordnung — 30 E.-Volt ist.

In der Tat findet man nun[1]) mit Hilfe von Kreisprozessen aus den Gitterenergien von MgO, CaO, SrO, BaO, Li_2O für Sauerstoff einen mittleren Wert von + 10 E.-Volt für D/2 — E. Aus der Gitterenergie von AlN erhält man für D/2 — E des Stickstoffs einen Wert von ungefähr + 35 E.-Volt. Da nun in beiden Fällen die Werte für D/2 annähernd bekannt sind, folgen hieraus direkt die Werte für die Elektronenaffinitäten, die, wie wir aus Tabelle 12 sehen, in der Tat negativ sind.

Tabelle 12.

	D/2—E in E.-Volt	D/2 in E.-Volt	E in E.-Volt
O	+ 10	+ 3	— 7
N	∾ + 35	∾ + 5	∾ — 30

Zum Schluß noch ein Wort über die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms. Auf Grund der Tatsache, daß Aston tatsächlich negative Wasserstoffionen wahrgenommen hat, ist es wahrscheinlich, daß die Elektronenaffinität einen positiven Wert besitzt. Man hat auch hier versucht, die Elektronenaffinität mit Hilfe von Kreisprozessen zu berechnen[2]). Die hierfür nötigen Daten sind aber nicht sehr genau bekannt. Unter Berücksichtigung der zur Zeit wahrscheinlichsten Werte für die Dichte und die Bildungswärmen der Alkalihydride finden Kasarnowsky und Proskurnin[3]) einen Wert, der praktisch nicht von Null verschieden ist. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs ist also viel kleiner als die der übrigen Halogene; dies war auch zu erwarten, denn im negativen Wasserstoffion werden die beiden Elektronen nur durch einen einfach geladenen Kern angezogen.

§ 14. Anwendungen der Gitterenergie.

Wenn wir zu einer allgemeineren Besprechung der Gitterenergie übergehen, müssen wir berücksichtigen, daß die Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Gitterenergie nicht immer so gut ist wie bei den Alkalihalogeniden.

1) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Physica 7, 12 (1927).
2) I. Kasarnowsky, Z. Physik 38, 12 (1926); G. Joos und G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. 32, 201, 294 (1926); Z. Physik 40, 331 (1927).
3) I. Kasarnowsky und M. Proskurnin, Z. Physik 43, 512 (1927).

Die Tatsache, daß man bei der Berechnung der Elektronenaffinität für Sauerstoff aus verschiedenen Oxyden von Elementen der Hauptreihen zu nahezu demselben Werte kommt, ist aber doch ein Anzeichen dafür, daß die Gitterenergie dieser Oxyde (Erdalkali- und Alkalioxyde) nach Born (vgl. § 12) berechnet werden kann.

Die Gittertypen der Erdalkalihalogenide sind, abgesehen von den Fluoriden, nicht vollständig bekannt; eine direkte Berechnung der Gitterenergie ist daher noch nicht möglich. Man kann die Größe der Gitterenergie dieser Verbindungen aber natürlich mit Hilfe von Kreisprozessen erhalten.

Bemerkenswert ist, daß zwischen den direkt berechneten und den aus Kreisprozessen abgeleiteten Werten für die Gitterenergie von Halogeniden und Oxyden der Nebenreihen des Periodischen Systems stärkere Abweichungen[1]) auftreten; die Berechnung nach Born liefert immer einen zu kleinen Wert. Bei der Besprechung der Polarisation wird sich zeigen, daß die Vernachlässigung dieses Faktors gerade für diese Verbindungen nicht mehr gestattet ist.

Trotzdem bleibt die Gitterenergie auch dann, wenn sie theoretisch nicht genau berechnet werden kann, für alle Verbindungen eine sehr wichtige Größe. Wir haben daher in der nachstehenden Tabelle 13 eine Reihe von Gitterenergien zusammengestellt.

Tabelle 13.

Beispiele für Gitterenergien (kcal).

	F	Cl	Br	J	$O_{0,5}$	$S_{0,5}$		F_2	Cl_2	Br_2	J_2	O	S
Li	250	206	196	182	360		Be	826	713	692	670	1080	
Na	220	183	177	166		270	Mg	705	595	577	553	940	790
K	197	168	164	154		240	Ca	620	525	508	487	830	710
Rb	189	163	159	149			Sr	593	504	489	467	790	680
Cs	181	157	159	145			Ba	549	468	463	440	750	640
Cu		228	226	223	390	340	Zn		642	633	620	970	850
Ag		210	209	206	360	310	Cd		598	593	578	915	810
Au		246	248	250			Hg		624	624	630	940	840
Tl		174	172	168			Pb		534	528	515	850	730
							Mn		589			920	810
							Cu		660			990	890

1) Diese Abweichungen sind zur Charakterisierung dieser Verbindungen wichtig; W. Klemm, Z. Elektrochem. 36, 710 (1930) hat vorgeschlagen,

	Cl_3	$O_{1,5}$	N		F_4	O_2		F_5		F_6
B	1620	2180		C	3380	4100				
Al	1280	1810	2200	Si	2550	3100	P	4000	S	6200
				Ti	2370	2900				

Die Werte sind durchweg aus Kreisprozessen abgeleitet. Dabei benutzte man, soweit nicht genaue experimentelle Daten vorlagen, die Schätzungen von Rabinowitsch und Thilo, Periodisches System. Stuttgart, 1930 (S. 277), bzw. von W. Klemm, Z. physik. Chem. B **12**, 1 (1930). Nur die Werte für die Sublimationswärmen der Alkalimetalle sind gegenüber den von Rabinowitsch und Thilo geschätzten um 4 kcal verkleinert, da der von Ladenburg und Thiele, Z. physik. Chem. B **7**, 161 (1930) für Na gemessene Wert um diesen Betrag von den geschätzten Werten abweicht.

Die angegebenen Werte für Mono- und Dihalogenide sind in den ersten beiden Stellen sicher, in der dritten unsicher; bei den übrigen Werten ist die Unsicherheit etwas größer.

Die Bedeutung der Gitterenergie liegt darin, daß diese Größe, wie u. a. Grimm[1]) zeigen konnte, einen einfachen Zusammenhang mit Ladung, Radius und Struktur der Ionen besitzt und so gestattet, auch weitere Zusammenhänge bezüglich Bildungswärmen, Anlagerung von H_2O, NH_3 usw. zu übersehen.

Der Einfluß von Ladung und Radius auf die Gitterenergie folgt ohne weiteres aus der Born'schen Gittertheorie.

Die Gitterenergie von AlN ist viel größer als die von CaO, und diese wieder viel größer als die vom NaCl; dies zeigt deutlich den Einfluß der Ladung.

Der Einfluß des Ionenradius ist sehr einleuchtend; die drei folgenden, von Grimm aufgestellten Regeln stehen in Einklang mit der Gittertheorie.

für diesen Zweck den „Gitterenergiequotienten" $U_{exp.}/U_{norm.}$ zu benutzen; $U_{exp.}$ ist die aus dem Kreisprozeß abgeleitete „experimentelle" Gitterenergie, $U_{norm.}$ diejenige, die ein Gitter aus Ionen gleicher Größe und Ladung der Ionen haben würde, wenn es sich um Ionen mit Edelgaskonfiguration handeln würde. Es zeigte sich, daß man diesen Quotienten auch dann berechnen kann, wenn man den Gittertypus nicht kennt; nur die Ionengröße muß bekannt sein. Der Quotient beträgt für AgCl 1,16, für AgJ 1,24, für AuJ 1,58; d. h. die Gitterenergie dieser Verbindungen ist um 16 bzw. 24 bzw. 58% größer, als man sie für edelgasartige Ionen erwarten würde.

1) H. G. Grimm, Z. physik. Chem. **102**, 113, 141, 504 (1922).

1. Die Gitterenergie nimmt mit zunehmendem Radius sowohl des Anions als auch des Kations ab; streng vergleichbar sind aber nur Ionen, die gleichen Bau besitzen, z. B. Edelgaskonfiguration oder achtzehn Außenelektronen.

$$U_{\text{Fluoride}} > U_{\text{Chloride}} > U_{\text{Bromide}} \text{ usw.}$$

2. Die Gitterenergien weisen im allgemeinen denselben charakteristischen Gang auf wie die Ionenradien. Bei den edelgasartigen Ionen nehmen nämlich ganz allgemein die Radien in den senkrechten Reihen nicht regelmäßig zu; der größte Unterschied besteht zwischen Ionen mit Argon- und Neonkonfiguration; der Übergang von der Argon- zur Kryptonanordnung hingegen ist mit der geringsten Radienzunahme verbunden. Gemäß Tabelle 3, S. 36 ist

$$r_A - r_{Ne} > r_X - r_{Kr} > r_{Kr} - r_A .$$

Denselben Gang zeigen auch die Gitterenergien:

$$U_{Ne} - U_A > U_{Kr} - U_X > U_A - U_{Kr}$$

$$U_{NaF} - U_{NaCl} > U_{NaBr} - U_{NaJ} > U_{NaCl} - U_{NaBr}$$

3. Der Unterschied zwischen den Gitterenergien zweier Verbindungen mit gleich gebauten Anionen (Kationen) und demselben Kation (Anion) wird mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions kleiner:

$$U_{NaCl} - U_{NaBr} > U_{KCl} - U_{KBr} .$$

Der Einfluß der Struktur der Ionen ist nicht ohne weiteres vorherzusagen: Nach den experimentellen Ergebnissen scheint jedoch die folgende Regel allgemeine Gültigkeit zu besitzen:

4. Verbindungen von Kationen der Nebenreihen (achtzehn Außenelektronen) besitzen größere Gitterenergien als Verbindungen mit edelgasartigen Ionen der gleichen Periode, z. B.:

$$U_{CuCl} > U_{KCl}; \quad U_{ZnBr_2} > U_{CaCl_2} .$$

Dies darf nur z. T. der Kleinheit der Ionen der Nebenreihen zugeschrieben werden[1]); ein zweiter wesentlicher Faktor hierfür ist in der bereits weiter oben genannten Polarisation zu suchen (vgl. Kapitel IV).

Von großer Bedeutung für spätere Betrachtungen ist auch die folgende Regel:

---

1) Der Einfluß der Ionengröße fällt bei den Gitterenergiequotienten (Anm. 1, S. 66) heraus; da diese für alle Verbindungen der Nebengruppen > 1 sind, muß noch ein zweiter, wesentlicher Faktor vorhanden sein.

5. Die Gitterenergien der Halogenide der Nebenreihen besitzen eine viel geringere Abhängigkeit vom Anionenradius als die der Hauptreihen. Wenn das Volumen des Anions zunimmt, müßte die Gitterenergie eigentlich auch in den Nebengruppen fallen; andererseits steigt aber dann die Polarisationsenergie, die in den Nebengruppen viel wesentlicher ist als in den Hauptgruppen.

$$U_{AgCl} - U_{AgBr} < U_{RbCl} - U_{RbBr} .$$

Grimm hat noch mehr ähnliche Regeln aufgestellt; wir haben hier nur die wichtigsten wiedergegeben, die anderen stehen damit in engem Zusammenhang.

Die Gitterenergie ist nun gerade dank dieser Regelmäßigkeiten eine brauchbare Größe. Sie ermöglicht es uns oft, auch ohne daß die Bildungswärmen der auftretenden Verbindungen bekannt sind, etwas über das Vorzeichen und die Größenordnung der Wärmetönung einer chemischen Reaktion zu sagen. Die Größe der Bildungswärme bestimmt in großen Zügen die Stabilität einer Verbindung; da wir Gitterenergie und Bildungswärme vermittels des Born'schen Kreisprozesses leicht miteinander in Zusammenhang bringen können, so läßt sich aus der Größe der Gitterenergie auch etwas über die Stabilität einer Verbindung sagen und so u. a. zeigen, daß bestimmte Verbindungen nicht existenzfähig sind.

Besonders hübsche Beispiele hierfür finden wir in einer Arbeit von Grimm und Herzfeld[1]); diese Autoren haben die Bildungswärme bei Zimmertemperatur für eine ganze Reihe unbekannter Verbindungen, wie Neonchlorid NeCl, Natriumdichlorid $NaCl_2$, Magnesiummonochlorid MgCl, Magnesiumtrichlorid $MgCl_3$ usw. berechnet. Meist ergibt sich dann, daß die Bildungswärme einer derartigen Verbindung stark negativ ist, woraus zu schließen ist, daß eine solche Verbindung nicht bestehen kann. Zwar wird der Verlauf einer chemischen Reaktion nicht durch die Reaktionswärme bestimmt; entscheidend ist vielmehr die Veränderung der freien Energie; doch fällt dieses Bedenken hier nicht ins Gewicht, denn bei der Bildung einer festen, salzförmigen Verbindung aus einem Metall und einem gasförmigen Halogen nimmt die freie Energie bei Zimmertemperatur nur um ungefähr 10 kcal pro Mol weniger ab als die Gesamtenergie. Grimm und Herzfeld schließen daher, daß eine Reaktion freiwillig verlaufen wird, wenn sie bei ihren Berechnungen eine positive Wärmeentwicklung von mindestens 15 kcal finden.

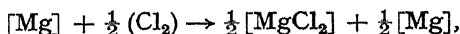
1) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Z. Physik 19, 141 (1923).

Nun ist es aber auch noch möglich, daß eine theoretisch angenommene Reaktion eine Wärmeentwicklung von mehr als 15 kcal gibt, daß aber die betreffenden Elemente in anderer Weise noch mit größerer Wärmetönung reagieren können.

So finden wir z. B. für die fiktive Reaktion:

$$[Mg] + \frac{1}{2}(Cl_2) \rightarrow [MgCl]$$

eine Wärmeentwicklung von ungefähr 18 kcal. Hier ist aber auch eine andere Reaktion möglich, nämlich

$$[Mg] + \frac{1}{2}(Cl_2) \rightarrow \frac{1}{2}[MgCl_2] + \frac{1}{2}[Mg],$$

wobei die Hälfte des Magnesiums unverbraucht bleibt. Bei dieser Reaktion wird bei den angegebenen Magnesium- und Chlor-Mengen ein viel höherer Betrag an Energie frei, nämlich 75 kcal. Darum wird diese zweite Reaktion bevorzugt werden; die Verbindung MgCl wird nicht gebildet.[1])

Man kann erst dann auf die Nichtexistenz einer Verbindung schließen, wenn die gefundene Bildungswärme sehr stark negativ ist. Letzteres ist z. B. für die hypothetische Verbindung NeCl der Fall. Überlegen wir, wie Grimm und Herzfeld die Bildungswärme dieser Verbindung berechneten.

Aus einem Kreisprozeß kann leicht abgeleitet werden, daß:

$$Q_{NeCl} = -S_{Ne} - I_{Ne} + E_{Cl} - \frac{1}{2}D_{Cl_2} + U_{NeCl} \qquad \text{ist.}$$

Was wissen wir nun von den Größen auf der rechten Seite der Gleichung? S_{Ne}, die Sublimationswärme des Neons, fällt hier weg, da Neon bei Zimmertemperatur gasförmig ist. Die Ionisierungsarbeit I_{Ne} ist aus spektralen Daten bekannt; sie ist sehr groß (496 kcal); es handelt sich ja aber auch um die Arbeit, die geleistet werden muß, um der stabilen Edelgaskonfiguration des Neons ein Elektron zu entreißen. $E_{Cl} - \frac{1}{2}D_{Cl_2}$ ist, wie wir wissen, bekannt (vgl. S. 63).

Es bleibt noch die Größe der Gitterenergie der unbekannten Verbindung NeCl zu bestimmen. Wir wollen einmal annehmen, daß dieses hypothetische Salz, ebenso wie die bekannten Salze analoger Zusammensetzung, ein normales Koordinationsgitter bilden würde, z. B. vom Kochsalztyp. Dann können wir für die Berechnung der Gitterenergie

1) Bei den Erdalkalien gibt es allerdings „Subhalogenide" der Bruttoformel MeX.

die Formel

$$U = N\left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{Ae^2}{r}$$

benutzen und den für Kochsalzstruktur zuständigen A-Wert einsetzen.

Es könnte natürlich sein, daß NeCl in einem anderen Typ kristallisiert. Für unsere Energieberechnung ändert das aber nicht viel, da die A-Werte für die verschiedenen Typen sehr wenig voneinander abweichen.

Von großer Bedeutung ist nun die Größe von r. Vergleichen wir Ne^+ mit Na^+, so sehen wir, daß die Elektronenhülle beim Ne^+ durch eine um eine Einheit kleinere Kernladung angezogen wird als beim Na^+. Dies hat zur Folge, daß Ne^+ etwas größer sein muß als Na^+, weil 8 Elektronen von einer effektiven Kernladung 9 stärker angezogen werden als 7 Elektronen durch eine Ladung 8. Hieraus kann wieder geschlossen werden, daß die Gitterenergie des hypothetischen NeCl etwas kleiner sein muß als die von NaCl. Setzt man also die Gitterenergie des Neonchlorids gleich der des Natriumchlorids, so erhält man eine obere Grenze für die Bildungswärme.

Die Berechnung kann nun für NeCl durchgeführt werden:

$$Q_{NeCl} = -I_{Ne} + E_{Cl} - \tfrac{1}{2} D_{Cl_2} + U_{NeCl}$$

$$Q_{NeCl} = -496 + 61 + 181 = -254 \text{ kcal.}$$

Dieses Resultat zeigt uns unmittelbar, daß es unmöglich ist, von Edelgasen normale, salzartige Verbindungen zu erhalten, in denen diese als positive Ionen auftreten. Jedesmal, wenn wir bei der Ionenbildung die Edelgaskonfiguration überschreiten müssen, wird die entstehende Verbindung aus energetischen Gründen instabil. Als Beispiele geben wir noch die folgenden von Grimm und Herzfeld berechneten Bildungswärmen für hypothetische Verbindungen:

NeF -241, NaF_2 -156, MgF_3 -111, AlF_4 -700 kcal.

Der Grund für das Auftreten stark negativer Werte liegt darin, daß die Ionisierungsspannung für die Edelgaskonfiguration besonders groß ist.

In § 4 haben wir gesehen, daß, im Gegensatz zu der Edelgaskonfiguration, die Elektronenkonfiguration mit achtzehn Außenelektronen gelegentlich überschritten wird (Kupfer, Gold). Mit Hilfe der bekannten Bildungswärmen von $CuCl_2$, $CuBr_2$ und CuO und bestimmten Annahmen über die Gitterenergien (man setzte die für $CuCl_2$ gleich der von $ZnCl_2$), haben Grimm und Herzfeld vermittels der bereits genannten Kreisprozesse die Ionisierungsenergie für das zweite Elektron

(d. h. den Schritt $Cu^{+} \rightarrow Cu^{++}$) berechnet. Die hierfür gefundenen Werte: 487 kcal aus $CuCl_2$, 485 kcal aus $CuBr_2$, 492 kcal aus CuO, eröffneten nun wieder die Möglichkeit, die Bildungswärme der nicht beständigen Verbindung CuJ_2 zu berechnen; als Ergebnis erhalten Grimm und Herzfeld ungefähr + 12 kcal[1]), d. h. einen Wert, der innerhalb der Genauigkeit der Rechnung nicht von Null verschieden ist, sodaß man verstehen kann, daß CuJ_2 nicht beständig ist. Auch hier kostet die Überschreitung der stabilen Elektronenkonfiguration eine verhältnismäßig sehr große Energie. Beim Zink verlangt zwar die erste Ionisation in normaler Weise mehr Energie als beim Kupfer; die zweite Ionisation erfolgt aber viel leichter als beim Cu, weil nämlich beim Zn die Konfiguration mit achtzehn Elektronen noch nicht überschritten wird.

§ 15. Stabilität.

Wir haben bereits früher auseinandergesetzt, warum wir die Berechnung von Dissoziationsenergien zuerst bei Gittern vorgenommen haben und die Behandlung anderer Fälle für später zurückstellten: Der Grund war der, daß bei den Gittern der Einfluß der Polarisation geringer ist, sodaß dieser komplizierende Faktor bei der Berechnung der Gitterenergie vernachlässigt werden konnte. In der Tat ergab sich ja auch gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gefundenen Gitterenergie. Bei der Dissoziationsenergie der freien Moleküle können wir ohne Berücksichtigung der Polarisation eine derartige Übereinstimmung nicht erwarten. Immerhin zeigt sich, daß auch in diesem Falle die Berechnung unter Vernachlässigung der Polarisation Ergebnisse liefert, die von großer allgemeiner Bedeutung sind.

Unter allen Umständen sind nämlich für die Dissoziationsenergie die Glieder, die die Coulomb'sche Energie darstellen, bei weitem die wesentlichsten. Eine binäre Verbindung aus einwertigen Ionen hat demnach in erster Annäherung folgende Molekülenergie M:

$$M = \frac{e^2}{r_A + r_K} \cdot N.$$

Diese Energie ist um so größer, je kleiner die Summe der Ionenradien $r_A + r_K$ ist; spontane Dissoziation wird also unter gleichen sonstigen Umständen um so leichter eintreten, je größer die Ionen sind. Bei den Alkalihalogeniddämpfen wird also die Dissoziation in Ionen bei den Lithiumsalzen am schwächsten, bei den Cäsiumsalzen am stärk-

1) Mit dem inzwischen bestimmten Wert von 472 kcal für $Cu^{+} \rightarrow Cu^{++}$ ergibt sich sogar ein negativer Wert für die Bildungswärme von CuJ_2, was mit der Erfahrung noch besser übereinstimmt.

sten sein; ferner werden Fluoride weniger stark dissoziieren als Jodide. LiF ist also von allen Alkalihalogeniden am wenigsten, CsJ am stärksten dissoziiert. Diese Annahme wird durch Messungen von J. E. Mayer[1]) bestätigt; dieser fand für die Wärmetönung der Reaktion $(KJ) = (K^+) + (J^-)$ 104,6 kcal, für $(CsJ) = (Cs^+) + (J^-)$ 94,8 kcal (auf $T = 0^0$ umgerechnet).

Sehr viel geringer muß die Dissoziation in freie Ionen bei den gasförmigen Oxyden der mehrwertigen Metalle sein; die entsprechenden Sulfide dürften etwas leichter in Ionen zerfallen. Messungen sind hier allerdings kaum durchführbar.

Eine Verbindung wird gegenüber der Dissoziation in Ionen um so stabiler sein, je höher die Ladung und je kleiner das Volumen der Ionen ist[2]).

Damit ist aber in keiner Weise gesagt, daß eine Verbindung nun auch in dem gewohnten Sinne stabiler wird, wenn die Ionen, aus denen sie sich aufbaut, kleiner werden. Wenn wir von Stabilität sprechen, meinen wir damit ja die Stabilität in Bezug auf die Spaltung in ungeladene Atome (oder Moleküle). Für diese Stabilität ist die Bildungswärme Q von entscheidendem Einfluß; in ihr treten als wichtigste Größen auf: die Ionisierungsspannung des Metalls, die Elektronenaffinität desjenigen Atoms, welches Anion wird, und die Molekülenergie M.

Die Ionisierungsspannung ist, wie wir gesehen haben, eine Funktion des Atomradius; da sie gleich der Arbeit ist, die notwendig ist, um ein Elektron aus der Peripherie des Atoms ins Unendliche zu bringen, ist sie ungefähr gleich $\frac{e^2}{r_M}$, wenn r_M der Radius des Metallatoms ist. Die Bildungswärme ist also annäherungsweise gleich:

$$Q = \left(-\frac{e^2}{r_M} + \frac{e^2}{r_K + r_A}\right) \cdot N + E - D/2 - S\,.$$

Wenn wir uns nun vorläufig auf die Halogenide beschränken, so ist, wie wir in § 13 sahen, $D/2 - E$ für die verschiedenen Halogene (außer Wasserstoff) nahezu gleich groß. Der Unterschied in der Bildungswärme zwischen den Halogeniden ein und desselben Metalls wird in der Hauptsache wieder durch das zweite Glied auf der rechten Seite der

1) Z. Physik 61, 804 (1930).

2) In großen Zügen gilt diese Regel auch für die elektrolytische Dissoziation; eine eingehendere Behandlung ist aber erst bei der Besprechung der Hydratation möglich (vgl. § 35ff.).

obigen Gleichung, die Molekülenergie, bestimmt, weil alle anderen Glieder dieser Gleichung für die Bildungswärme ungefähr gleich sind. Die Stabilität der Halogenide eines Metalls wird also nicht nur gegenüber der Dissoziation in Ionen, sondern auch gegenüber der Spaltung in Atome vom Fluorid zum Jodid hin abnehmen.

Betrachten wir Verbindungen eines bestimmten Halogens mit verschiedenen Kationen, so spielen auch die Ionisierungsspannung und die Sublimationswärme der Metalle eine Rolle. Nun ist die Sublimationswärme[1]) im allgemeinen gegenüber der viel größeren Ionisierungsspannung zu vernachlässigen, so daß die Unterschiede in der Bildungswärme in erster Linie durch Molekülenergie und Ionisierungsspannung bedingt werden; es gilt angenähert:

$$\triangle Q = \triangle \left(\frac{e^2}{r_K + r_A} - \frac{e^2}{r_M}\right) \cdot N.$$

Nun wird beim Übergang von einem kleinen zu einem größeren Metallatom (M) auch das Ion (K) des letzteren größer sein. Die Größe der Änderung von r_M und r_K dürfte nicht sehr voneinander verschieden sein. Die Änderung wird sich aber in dem Gliede $\frac{e^2}{r_M}$ stärker bemerkbar machen als in dem Ausdruck $\frac{e^2}{r_K + r_A}$; denn hier steht im Nenner neben r_K noch r_A, das konstant bleibt.

Beim Übergang zu einem größeren Metallatom wird daher im allgemeinen die Bildungswärme zunehmen, während die Dissoziationsenergie, wie wir vorher sahen, abnimmt. So wird bei Temperaturerhöhung LiJ eher in ungeladene Atome zerfallen als CsJ.

Obwohl bei den Halogenwasserstoffverbindungen die Polarisation eine viel größere Rolle spielt als bei den Metallhalogeniden, bleiben die genannten Regeln für die Bildungswärme auch hier noch gültig. Mit zunehmendem Volumen des Halogens nimmt die Stabilität gegen thermische Spaltung vom HF zum HJ hin ab. Daß auch die zweite Regel stimmt, erhellt daraus, daß die Halogenwasserstoffverbindungen weniger stabil sind als die Halogenide der Alkalimetalle.

---

1) Allerdings nicht immer; die Nichtexistenz von Verbindungen wie FeCl, PtCl usw. rührt daher, daß hier die Sublimationswärme dieser sehr hoch siedenden Metalle gegenüber der ersten Ionisierungsspannung zu groß ist; erst bei der zweiten Ionisierungsstufe, wo I viel größer ist, fällt dann S weniger ins Gewicht.

Auch für die Halogenide der mehrwertigen Metalle kommen wir zu denselben Regeln für die Stabilität, die wir z. B. bei den Halogeniden der vierten Hauptreihe des Periodischen Systems sehr schön bestätigt finden. Am wenigsten stabil ist hier CJ_4, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt. Die Stabilität nimmt zum CF_4 hin zu; schon CCl_4 zerfällt erst bei hoher Temperatur. Stabiler als die Kohlenstoffverbindungen sind die des Siliziums; SiJ_4 destilliert im Vakuum schon ohne Zersetzung, $SiCl_4$ ist selbst bei 1100° noch beständig[1]). Titan-, Zirkon- und Hafniumchlorid zersetzen sich praktisch noch nicht bei annähernd 2000°, wie die vergeblichen Versuche, diese Metalle direkt durch Spaltung der Chloride zu gewinnen, zeigen. Hingegen sind die Jodide viel weniger stabil, sodaß man die Metalle aus diesen Verbindungen direkt durch Spaltung erhalten kann[2]). Thoriumjodid läßt sich noch zersetzen, aber schwieriger als Zirkon- oder Hafniumjodid; diese beiden wiederum zerfallen schwerer als Titantetrajodid.

Halogenide, bei denen das Metall eine höhere Ladung als vier besitzt, sind oft instabil; bei manchen Elementen sind daher Halogenide der höchsten Valenzstufe nicht bekannt; dies gilt besonders von den Jodiden, viel weniger von den Fluoriden. Ein besonders gutes Beispiel finden wir beim Vanadin, bei dem folgende Halogenide mit höchstem Halogengehalte bekannt sind: VF_5, VCl_4, VBr_3 und VJ_2; ganz entsprechend ist es bei Mo, W und U.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Halogenverbindungen der Nebenreihen. Hier ist die Stabilität viel kleiner; man pflegt zu sagen, daß Elemente wie Cu, Ag, Au „edler" sind als die entsprechenden Alkalimetalle. Dies bedeutet nach unserem Standpunkt nichts anderes, als daß diese Metalle infolge ihres kleinen Atomvolumens eine sehr große Ionisierungsspannung besitzen (vgl. § 13). Sehr große Ionisierungsspannungen müssen wir erwarten, wenn ein Ion unter Überschreitung der stabilen Konfiguration gebildet wird, wie dies z. B. bei den Cupriverbindungen der Fall ist; das Nichtvorkommen der Verbindung CuJ_2 und die geringe Stabilität der Auriverbindungen beruht also auf der hohen Ionisierungsarbeit, die zur Bildung dieser Metallionen geleistet werden muß. Diesen Beispielen könnte man noch zahlreiche andere hinzufügen.

---

1) Natürlich nur bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.

2) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Z. anorg. u. allgem. Chem. **148**, 345 (1925). Experimentell führt man dies so durch, daß man die Dämpfe unter sehr geringem Druck an hoch erhitzten, dünnen Wolframdrähten vorbeistreichen läßt.

Auch für Oxyde und Sulfide gelten dieselben Regeln. Wir brauchen nur an die geringe Beständigkeit vom CS_2 im Vergleich zu ThS_2, oder an den Stabilitätsunterschied zwischen Cu_2S und Na_2S, CuO und BaO, N_2O_5 und P_2O_5 oder Ta_2O_5 zu denken.

Im Vergleich zu Mn hat das größere Re augenscheinlich eine bereits soviel niedrigere Ionisierungsspannung, daß Re_2O_7 so stabil ist, daß es bei der direkten Verbrennung von metallischem Rhenium entsteht.[1])

Auch für zusammengesetzte Ionen gelten diese Regeln noch. So verhält sich die Stickstoffwasserstoffsäure in Bezug auf ihre eigene Stabilität und die ihrer Salze ganz analog den Halogenwasserstoffen. Die Säure selbst ist ebenso wie die Salze der Schwermetalle, d. h. der Metalle der Nebenreihen, explosiv. Die Erdalkalisalze sind bereits viel stabiler; sie zersetzen sich erst langsam bei höherer Temperatur: $Ba(N_3)_2$ beginnt sich bei 120°, $Sr(N_3)_2$ bei 110°, $Ca(N_3)_2$ bei 100° zu zersetzen. Noch stabiler sind die Alkalisalze: CsN_3 zersetzt sich erst bei 390°, RbN_3 bei 395°, KN_3 bei 355°, NaN_3 bei 275°. Lithiumazid dagegen ist infolge der Kleinheit des Lithiumions wieder explosiv.

1) I. und W. Noddack, Naturwiss. 17, 93 (1929). Außerdem entsteht dabei sogar ReO_4, offenbar ein Superoxyd.

Kapitel IV.

Polarisation.

§ 16. Allgemeines über die Polarisation von Ionen.

Bisher haben wir angenommen, daß die Ionen, wenn sie erst einmal entstanden sind, bei allen Prozessen ihre Form behalten. Wie ihre Gestalt ist, wissen wir nicht; aber die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen der letzten Jahre zeigen immer deutlicher, daß man die Ionen am besten als geladene Kugeln auffaßt, bei denen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen mit dem Ionenmittelpunkt zusammenfallen.

Individuelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Ionen dachten wir uns bis jetzt nur durch Verschiedenheiten in der Ladung und Größe hervorgerufen. In der Tat ersieht man ja auch aus der guten Übereinstimmung zwischen den nach Born berechneten und den aus Kreisprozessen erhaltenen Werten für die Gitterenergie, daß der Energieinhalt von Koordinationsgittern, die aus edelgasähnlichen Ionen aufgebaut sind, praktisch nur durch Ladung und Größe der Ionen bestimmt wird.

Bei Verbindungen dagegen, die aus nicht edelgasähnlichen Ionen aufgebaut sind, gibt die Born'sche Theorie, wie bereits in § 14 bemerkt wurde, Werte für die Gitterenergie, die von den aus dem Kreisprozeß erhaltenen recht merklich abweichen. Berechnet man z. B. mittels der Formel (vgl. S. 56)

$$U = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{e^2 Z^2 A N}{r}$$

die Gitterenergie von AgCl, so findet man 182 kcal, während die Gitterenergie in Wirklichkeit über 200 kcal beträgt.

Die Unvollkommenheit der Theorie tritt ferner besonders klar hervor, wenn wir die Energie berechnen wollen, welche bei der Bildung isolierter Moleküle frei wird. So kommt man z. B. beim HCl-Molekül zu einem ganz falschen Wert, wenn man auch hier nur der Ladung und Größe der Ionen Rechnung trägt.

Die gesamte potentielle Energie φ eines Moleküls (Anziehung + Abstoßung) läßt sich gemäß § 14 durch den Ausdruck wiedergegeben:

$$\varphi = -\frac{n-1}{n} \cdot \frac{e^2}{r},$$

worin n den Abstoßungsexponenten, r den Abstand zwischen Wasserstoff- und Chlorion bedeuten. Um die Molekülenergie M pro Grammmolekül zu finden, brauchen wir natürlich nicht, wie es bei der Berechnung der Gitterenergie nötig war, über das Gitter zu summieren, sondern nur $-\varphi$ mit N, der Loschmidt'schen Zahl, zu multiplizieren. Diese Energie M wird zur Zerlegung eines Grammoleküls gasförmiger HCl in H^+ und Cl^- verbraucht, bzw. bei der Bildung des HCl-Moleküls aus H^+ und Cl^- gewonnen. Sie beträgt also:

$$M = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{Ne^2}{r}.$$

Die Größe von r kennen wir aus Spektraldaten; denn aus diesen lernen wir die Größe des Trägheitsmomentes kennen, und daraus folgt wieder der Kernabstand. Für HCl ist $r = 1{,}26_5 \cdot 10^{-8}$ cm.

Damit kennen wir alle Daten zur Berechnung der Dissoziationsenergie:

$$M_{HCl} = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{6{,}06 \cdot 10^{23} \times (4{,}77 \cdot 10^{-10})^2}{1{,}26_5 \cdot 10^{-8}} \cdot F^{1)} = \frac{n-1}{n} \cdot 247 \text{ kcal.}$$

Nun ist beim HCl, da das Wasserstoffion kein Elektron mehr hat, n wahrscheinlich nicht gleich 9; das Born-Landé'sche Ionenmodell (vgl. S. 52, Anm.) würde hier $n = 5$ verlangen; hiermit berechnen wir

$$M_{HCl} = 197 \text{ kcal},$$

während der Kreisprozeß 320 kcal ergibt. Der berechnete Wert ist also viel zu niedrig und ist auch durch einen anderen Wert von n nicht viel zu ändern, da selbst für $n = \infty$ der errechnete Wert nur 247 kcal beträgt.

Die Lösung dieses Widerspruches zwischen Theorie und Erfahrung ist nach verschiedenen Forschern[2]) darin zu suchen, daß man die Ionen nicht als vollkommen starre Kugeln annehmen darf. Denn jedes Ion, das in das Feld eines anderen gebracht wird, erleidet eine Veränderung, die im wesentlichen nichts anderes ist als die Influenz, die ein Körper im elektrischen Feld erfährt.

---

1) F ist der Umrechnungsfaktor von Erg in kcal $= 2{,}389 \cdot 10^{-11}$.

2) Vgl. u. a. M. Born, Physik Z. 19, 539 (1918).

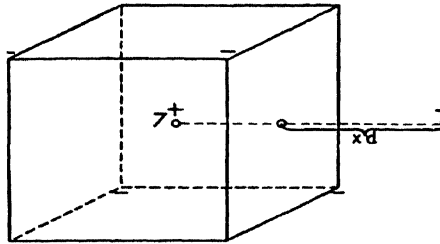



Fig. 16.

Ausgehend von dem von Born[1]) zur Berechnung der Abstoßungsexponenten benutzten Ionenmodell konnte Haber nachweisen, daß diese Influenz die Dissoziationsenergie des HCl-Moleküls stark erhöht. Obwohl das Modell, mit dem Haber rechnet, sicher nicht aufrecht erhalten werden kann, läßt sich doch aus dieser Rechnung erkennen, daß die Berücksichtigung der Polarisation den Wert für die Dissoziationsenergie im richtigen Sinne ändert.

Wie Born-Landé stellt sich auch Haber[2]) ein Chlorion als einen Würfel vor (vgl. Fig. 16), in dessen Eckpunkten die acht Elektronen der M-Schale sitzen; den Ionenrest konzentriert er im Zentrum, das dann siebenfach positiv geladen ist. Das H^+-Ion soll sich nun längs einer Senkrechten nähern, die in der Mitte einer Seitenfläche errichtet ist; den Gleichgewichtsabstand, in dem das H^+-Ion zur Ruhe kommt, drückt er in der Kantenlänge d des Würfels aus und bezeichnet ihn als $x\,d$. Stellt man sich nun vor, daß die Form des Chlorions vollkommen erhalten bleibt, was wir ja bisher stets annahmen, so erhält man als Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{7e^2}{d^2\left(x+\frac{1}{2}\right)^2} = \frac{4e^2}{d^2}\left\{\frac{x}{\left(x^2+\frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{x+1}{\left[(x+1)^2+\frac{1}{2}\right]^{\frac{3}{2}}}\right\}.$$

Die Gleichung sagt aus, daß die abstoßende Kraft zwischen dem siebenwertig positiven Kern des Cl^--Ions und dem H^+-Ion sich mit den Anziehungskräften zwischen den Elektronen und dem H^+-Ion im Gleichgewicht befindet. Es folgt aus ihr $x = 1{,}096$. Die gewonnene Energie μ erhält man, wenn man die Kraftgleichung zwischen ∞ und dem

1) M. Born, Verh. deutsch. physik. Ges. **20**, 230 (1918).
2) F. Haber, Verh. deutsch. physik. Ges. **21**, 750 (1919).

Gleichgewichtsabstand r integriert; es ergibt sich

$$\mu = 0{,}79 \frac{e^2}{r}.$$

(r bedeutet den Abstand vom H^+ bis zum Kern des Cl^-). Die Bornsche Theorie würde, wie bereits gesagt, $n = 5$ verlangen und somit praktisch den gleichen Wert liefern:

$$\mu = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{e^2}{r} = 0.80 \cdot \frac{e^2}{r}.$$

Diese Übereinstimmung war zu erwarten; denn Born und Landé benutzten ja, wie bereits hervorgehoben, zur Berechnung des Abstoßungspotentials (vgl. S. 52, Anm.) ebenfalls das in Fig. 16 angegebene schematisierte Atommodell.

Nun sahen wir bereits, daß diese so erhaltene Energie viel zu klein ist. Haber erklärt diese Abweichung durch die Annahme, daß sich das Chlorion bei der Annäherung des Wasserstoffions nicht starr verhält, sondern seine Form verändert, indem der positive Kern durch das H^+-Ion abgestoßen, die Elektronenwolke aber angezogen wird. In dem veränderten HCl-Molekül sei der Kern des Chlorions um einen Abstand z d verschoben; der Abstand des H^+-Ions bis zur benachbarten Seitenfläche sei x d. Es muß nun einmal für das H^+-Ion Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden Kräften bestehen,

$$\frac{7e^2}{d^2\left(x + \frac{1}{2} + z\right)^2} = \frac{4e^2}{d^2}\left\{\frac{x}{\left(x^2 + \frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{x+1}{\left[(x+1)^2 + \frac{1}{2}\right]^{\frac{3}{2}}}\right\}$$

ferner aber auch für den positiven Rumpf des Chlorions

$$\frac{7e^2}{d^2\left(x + \frac{1}{2} + z\right)^2} = \frac{28e^2}{d^2}\left\{\frac{z + \frac{1}{2}}{\left[\left(\frac{1}{2} + z\right)^2 + \frac{1}{2}\right]^{\frac{3}{2}}} - \frac{\frac{1}{2} - z}{\left[\left(\frac{1}{2} - z\right)^2 + \frac{1}{2}\right]^{\frac{3}{2}}}\right\}.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt: $x = 0{,}462$; $y = 0{,}303$, sodaß der Abstand zwischen H^+-Ion und dem positiven Kern des Cl^--Ions, der im vorigen Falle $\left(\frac{1}{2} + 1{,}096\right)d = 1{,}596\,d$ betrug, nun $\left(0{,}462 + \frac{1}{2} + 0{,}303\right)d$ $= 1{,}265\,d$ wird. Das Wasserstoffion kann sich also nun dem Chlorion viel stärker nähern; dadurch wird viel mehr Energie gewonnen, welche nur zum Teil durch den Energieverbrauch kompensiert wird, den die Verschiebung des Kerns in Bezug auf die Elektronenwolke erfordert. Der durch

die Näherung des H^+-Ions erhaltene Energiegewinn wird wieder durch die Integration der Kraftgleichung gefunden; der Energieverbrauch bei der Kernverschiebung in ähnlicher Weise durch Integration der entsprechenden Kraftgleichung zwischen o und zd. Im ganzen wird dann $1{,}67 \frac{e^2}{r}$ Erg entsprechend 435 kcal pro Grammolekül gewonnen, was schon viel zu viel ist. Obwohl also dieses Modell noch nicht richtig ist, so zeigt die Auffassung von Haber doch wenigstens grundsätzlich den Weg, auf dem hier und in ähnlichen Fällen der Unterschied zwischen den experimentellen Daten und der Berechnung unter der Voraussetzung von starren Ionen beseitigt werden kann.

Wir müssen also die Annahme, daß die Ionen starre Kugeln sind, fallen lassen und bedenken, daß unter dem Einfluß von elektrischen Kräften, wie sie durch benachbarte Ionen ausgeübt werden, die Ionen ihre Form verändern, d. h. deformiert werden können. Die Berücksichtigung der Ionendeformation — wobei nicht nur, wie Haber es noch tat, an eine Verschiebung der Elektronenwolke in Bezug auf den Kern, sondern eventuell auch an eine Formveränderung der Elektronenwolke gedacht werden muß — hat sich als sehr wichtig erwiesen. Von Born und seinen Mitarbeitern sind die Begriffe präzisiert und näher ausgearbeitet worden, während Fajans und seine Mitarbeiter eine große Anzahl Eigenschaften von Verbindungen, vor allem auf mehr chemischem Gebiet, mit der Deformierbarkeit der Elektronenwolke in Zusammenhang gebracht haben.

Befindet sich ein deformierbares Atom oder Ion in einem homogenen elektrischen Feld, so wird die Deformation im wesentlichen in einer

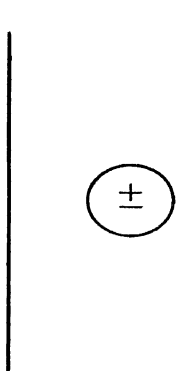
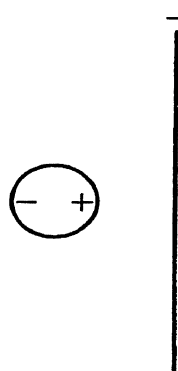



Fig. 17a. Fig. 17b.

Verschiebung der negativen Ladungen in Bezug auf den Kern bestehen. Stellt Fig. 17a ein undeformiertes Atom oder Ion vor, so soll der Zustand nach der Deformation in Fig. 17b schematisch wiedergegeben werden. Der Schwerpunkt der negativen Ladungen fällt nun nicht mehr mit dem positiven Kern zusammen; in dem Ion ist ein sogenannter elektrischer Dipol entstanden. Ein solcher Dipol wird durch das Dipolmoment charakterisiert, d. h. das Produkt aus Verschiebung (d) und verschobener Ladung (Ze). Die Verschiebung, d. h. der Dipolabstand, wird mit dem Feld zunehmen; als erste Annäherung können wir für nicht allzu starke Felder annehmen, daß die Verschiebung d der Feldstärke proportional ist. Damit wird auch das induzierte Dipolmoment p_α der Feldstärke proportional, so daß

$$p_\alpha = Zed = \alpha E \qquad \text{ist.}$$

Der Proportionalitätsfaktor α, den Born und Heisenberg[1]) in erster Annäherung als konstant annehmen, hat für jedes Ion einen bestimmten Wert; sie nennen α die Deformierbarkeit des Ions. Diese Größe ist außerordentlich wichtig; bei energetischen Berechnungen bestimmt sie u. a. nicht nur die Größe des Dipolmoments, sondern auch die Arbeit, die für die Erzeugung des Dipols benötigt wird; diese ist nämlich gleich $\frac{p_\alpha^2}{2\alpha}$, wie sich folgendermaßen zeigen läßt.

Die Kraft, die ein elektrisches Feld E auf eine verschiebbare Ladung Ze ausübt, ist gleich ZeE. Wenn sich nun das Feld ein wenig verändert, so wird der Abstand der verschobenen Ladungen, der bei der Feldstärke E x betragen möge, in x + dx übergehen, wobei eine Arbeit

$$Z e E dx$$

geleistet wird.

Wenn das Feld von 0 bis zu demjenigen Wert von E zunimmt, bei dem der Abstand der verschobenen Ladung d beträgt, so ist die insgesamt geleistete Arbeit:

$$\int^{d} Z e E dx .$$

In jedem Augenblick ist definitionsgemäß:

$$Zex = p_\alpha = \alpha E,$$

also

$$E = \frac{Zex}{\alpha}.$$

1) Z. Physik **23**, 388 (1924).

Führt man also E als Funktion von x in das Integral ein, so folgt:

$$\int^{d} \frac{Z^2 e^2 x}{\alpha} dx = \frac{Z^2 e^2 d^2}{2\alpha} = \frac{p_\alpha^2}{2\alpha},$$

denn definitionsgemäß ist ja $p_\alpha = Zed$.

Da aber p_α ferner gleich αE ist, brauchen wir weder die Zahl der verschobenen elektrischen Ladungen noch den Abstand, um den sie verschoben sind, zu kennen; nötig ist nur das Dipolmoment p_α, das gegeben ist, sobald das elektrische Feld und die Deformierbarkeit α des betrachteten Ions bekannt sind.

Nehmen wir an, wir hätten zwei Ionen mit entgegengesetzter Ladung, wovon praktisch nur das eine, sagen wir das negative Ion, deformierbar sei und die Deformierbarkeit α besitze. Diese beiden Ionen ziehen einander natürlich gemäß dem Coulomb'schen Gesetz an, so daß wir bei der Annäherung aus dem Unendlichen auf den Abstand r die Arbeit $\frac{e^2}{r}$ gewinnen. In dem negativen Ion wird nun durch das elektrische Feld des positiven Ions ein Dipol p_α erregt. Ist der Abstand r nicht allzu klein, so kann das inhomogene elektrische Feld des positiven Ions in Bezug auf das negative Ion noch als homogen aufgefaßt und die Feldstärke durchweg gleich der im Mittelpunkt des negativen Ions vorhandenen Feldstärke des inhomogenen Feldes gesetzt werden. Das negative Ion befindet sich also in einem Feld:

$$E = \frac{e}{r^2}.$$

Der in diesem negativen Ion erregte Dipol ist dann:

$$p_\alpha = \alpha E = \frac{\alpha e}{r^2};$$

und die zur Erzeugung dieses Dipols aufzuwendende Energie ist:

$$\frac{p_\alpha^2}{2\alpha} = \frac{\alpha \cdot e^2}{2 r^4}.$$

Nun wird dieser Dipol durch das positive Ion angezogen; dabei gewinnen wir an Energie:

$$\frac{e p_\alpha}{r^2} = \frac{\alpha e^2}{r^4}.$$

Wir können dies aus Fig. 18 ersehen; die gewonnene Energie ist ja nach S. 50 gleich dem negativen Wert des Potentials φ des positiven Ions mit der Ladung $+e$ in Bezug auf die über den Abstand d verschobenen Ladungen $-Ze$ und

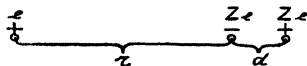



Fig. 18.

$+Ze$ des negativen Ions. φ ergibt sich zu

$$\varphi = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{r+d} = -\frac{Ze^2(r+d) - Ze^2 r}{r(r+d)} = -\frac{Ze^2 d}{r(r+d)}$$

Für Werte d, die klein sind gegen r, gilt dann:

$$\varphi = -\frac{Ze^2 d}{r^2} = -\frac{ep}{r^2}$$

Der Gesamtenergiegewinn A wird also:

$$A = +\frac{e^2}{r} + \frac{\alpha e^2}{r^4} - \frac{\alpha e^2}{2r^4}$$
$$= +\frac{e^2}{r}\left(1 + \frac{\alpha}{2r^3}\right).$$

Außer dem Abstand r der beiden Ionen brauchen wir also nur noch α zu kennen.

§ 17. Bestimmung der Größe der Polarisierbarkeit.

Es stehen im Prinzip verschiedene Wege offen, um die Größe der Konstanten α zu bestimmen, welche die Deformierbarkeit der einzelnen Ionen ausdrückt. Diese Deformierbarkeit (besser Polarisierbarkeit[1]) genannt) steht mit verschiedenen physikalischen Erscheinungen in Zusammenhang, wie mit dem Stark-Effekt, den Serienspektren, der Lichtbrechung. Der Stark-Effekt (Aufspaltung von Spektrallinien in einem elektrischen Feld) wird durch die Deformation (Polarisation) von Atomen oder Ionen durch elektrische Felder verursacht. Prinzipiell sollte man hieraus die Deformierbarkeit berechnen können; die großen Schwierigkeiten, die die Messung des Stark-Effekts bereiten, schließen aber vorläufig diesen Weg aus. Born und Heisenberg[2]) haben die Deformierbarkeit von edelgasähnlichen Ionen, wie Na^+, Mg^{++}, Al^{+++} und Si^{++++} aus den Serienspektren von solchen Atomen bzw. Ionen berechnet, die sich aus diesen edelgasartigen Ionen und noch einem Elektron (dem Leuchtelektron) zusammensetzen, d. h. aus den Serienspektren von Na und den natriumähnlichen Ionen Mg^+, Al^{++} und Si^{+++}. Sie nehmen hierbei an, daß, wenn dieses Leucht-Elektron genügend weit von dem edelgasartigen Rumpf entfernt ist, das elektrische Feld dieses Elektrons für den Bereich des Rumpfes als homogen aufgefaßt werden kann.

Durch dieses Leuchtelektron wird dann im Rumpf ein Dipolmoment erregt:

---

1) Vgl. S. 56, Anm. 1.
2) Z. Physik 23, 388 (1924).

$$p_\alpha = \frac{\alpha e}{r^2},$$

das nun auch wieder auf das Leuchtelektron zurückwirkt.

Diese Systeme, die aus einem Leuchtelektron und einem abgeschlossenen Rumpf bestehen, sind dem Wasserstoffatom sehr ähnlich; der Unterschied ist nur der, daß der Rumpf des letzteren ein Kern ist, der natürlich nicht deformiert werden kann. Während nun die Energie der verschiedenen Bahnniveaus für das Wasserstoffspektrum durch $W = -\frac{A}{n^2}$ wiedergegeben werden kann, worin n die sogenannte Hauptquantenzahl (vgl. auch § 52) vorstellt, muß man für Na, Mg^+, Al^{++}, Si^{+++} usw. eine kompliziertere Formel benutzen, z. B. die von Rydberg und Ritz gefundene Beziehung:

$$W = -\frac{A}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}.$$

Born und Heisenberg nehmen nun an, daß die Ursache hierfür in der genannten Polarisierbarkeit des Atomrumpfes liegt, und bringen so die Rydberg-Korrektionen der Spektra dieser Körper in Verbindung mit der Polarisierbarkeit. Sie konnten so für einzelne Ionen die Polarisierbarkeit berechnen und fanden z. B. für $\alpha \cdot 10^{24}$ folgende Werte:

Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^{++++}	
0,21	0,12	0,065	0,043	ccm.

Wir sehen, daß für diese vier Ionen, die alle Neon-Konfiguration besitzen, die Polarisierbarkeit mit zunehmender Ladung abnimmt. Letzteres ist auch sehr plausibel, weil ja die Polarisierbarkeit ein Maß für die Leichtigkeit ist, mit der die ganze Elektronenwolke des Ions deformiert werden kann. Dies wird nun um so leichter vor sich gehen, je weniger fest die Elektronen gebunden sind. Da nun in der genannten Reihe dieselbe Anzahl Elektronen durch eine stets höher werdende Kernladung gebunden wird, so ist es verständlich, daß die Polarisierbarkeit in dieser Reihenfolge abnimmt. Da eine stärkere Bindung ein- und derselben Elektronenanzahl auch eine Volumenverkleinerung des Ions mit sich bringt, läßt sich so auch allgemein sagen, daß die Polarisierbarkeit mit kleiner werdendem Volumen abnehmen wird. So wurde z. B. für die Reihe der Alkalimetallionen gefunden:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
$\alpha \cdot 10^{24}$	0,075	0,21	0,87	1,81	2,79	ccm.

Werte für α können wir aber auch aus der Molekular-Refraktion gewinnen, die in bekannter Weise aus Messungen des Brechungsexponenten abzuleiten ist. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie wird die Brechung dadurch verursacht, daß die Elektronen der Atome mit dem elektrischen Feld des einfallenden Lichtes in Wechselwirkung treten; wir werden also eine um so kleinere Refraktion finden, je fester die Elektronen gebunden sind. Der Zusammenhang zwischen Deformierbarkeit und Refraktion wird durch folgende Formel gegeben:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_1} \cdot \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}.$$

In dieser bedeutet N_1 die Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit; n_∞ ist der Grenzwert des Brechungsindex für unendlich lange Wellen, welcher meist aus den gemessenen Brechungsexponenten mit Hilfe einer Dispersionsformel der allgemeinen Form

$$n_\lambda = n_\infty + \frac{a}{\lambda^2}$$

abgeleitet werden kann.

Nun kennen wir keine Brechungsindizes für freie Ionen, und es ist infolgedessen nicht ohne weiteres möglich, aus der Refraktion auf die Polarisierbarkeit der einzelnen Ionen zu schließen. Nur für die Edelgase lassen sich die Polarisierbarkeiten direkt berechnen; die der gleich gebauten Ionen müssen sich diesen natürlich anschließen. So fügt sich der Wert für Neon: $\alpha = 0{,}392 \cdot 10^{-24}$ gut in die Reihe der oben genannten Ionen mit Neonkonfiguration ein.

Die Refraktion binärer Verbindungen kommt durch das Zusammenwirken der Refraktionen von Anion und Kation zustande. Nimmt man in erster Annäherung an, daß Anion und Kation einander nicht beeinflussen und daß die Refraktionen der Ionen in den Salzgittern gleich der der gasförmigen freien Ionen sind, so läßt sich die Refraktion der Verbindungen einfach additiv aus den Refraktionen der Ionen berechnen; für die Deformierbarkeit von binären Verbindungen gilt dann also:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{3 V_E}{4\pi m} \cdot \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}.$$

Hierin stellt V_E das Volumen der Elementarzelle[1]) dar und m die Anzahl der Moleküle pro Zelle (Steinsalztyp: 4, Cäsiumchloridtyp: 1).

---

1) Statt $\frac{V_E}{m}$ kann natürlich auch gesetzt werden $\frac{V}{N}$, wobei V das Molekularvolumen, N die Loschmidt'sche Zahl bedeutet.

Da wir nun die Werte von α für Li^+, Na^+, K^+ usw. aus Spektraldaten kennen, erscheint es also möglich, die Deformierbarkeiten der Halogenionen aus den Refraktionen der Alkalihalogenide zu berechnen.

Nun werden wir aber gleich sehen, daß sich die Ionen in den Salzgittern gegenseitig erheblich beeinflussen und daß die Deformierbarkeiten in den Kristallen anders sind als die der freien Ionen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß man z. B. für F^- verschiedene Werte findet, je nachdem, ob man von LiF, NaF, oder KF ausgeht. Um aber ein vorläufiges System der Deformierbarkeiten zu erhalten, sehen Born und Heisenberg von diesen sekundären Verschiedenheiten ab und nehmen einfach die Mittelwerte. Die bei den einzelnen Salzen auftretenden Verschiedenheiten zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 14.

$\alpha \cdot 10^{24}$ für	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
aus Li-Salzen	0.848	2.84	3.90	6.02
„ Na- „	0.97	3.05	4.16	6.20
„ K- „	1.15	3.25	4.45	6.61
Mittelwert	0.99	3.05	4.17	6.28

Wir sehen, daß der Wert für F^-, wie wir verlangt hatten, größer ist als der Wert für Ne ($\alpha = 0{,}382$). Auch die anderen Halogenionen fügen sich gut ein.

Wenn es nun auch für viele Berechnungen ausreicht, wenn man für jedes Ion einen konstanten α-Wert benutzt, so ist die Deformierbarkeit in Wirklichkeit aber doch nicht konstant. Man muß annehmen, daß es um so schwieriger ist, weitere Verschiebungen zustande zu bringen, je mehr die Elektronen bereits aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt sind; das bedeutet also, daß die Deformierbarkeit um so kleiner wird, je stärker das Ion bereits deformiert ist. Die Refraktion eines deformierten Ions wird also kleiner sein, als die eines nicht deformierten; die Erniedrigung ist um so erheblicher, je größer die Deformation ist.

Da nun von Verbindung zu Verbindung Ladung und Abstand andere Werte haben, werden auch die die Deformation verursachenden elektrischen Felder verschieden sein. Ein- und dasselbe Ion, z. B. das Chlor-Ion, wird also in den einzelnen Verbindungen verschieden stark deformiert sein, sodaß seine Ionenrefraktion in jeder Verbindung anders ist. Den höchsten Wert wird man bei dem freien, ungebundenen Ion finden, das überhaupt nicht deformiert ist und dessen De-

formierbarkeit infolgedessen den größten Wert besitzt. Aus Tabelle 14 konnte man bereits ersehen, daß bei den angeführten Halogeniden die Deformierbarkeit der Halogenionen in den Kaliumsalzen am größten, in den Lithiumsalzen am kleinsten ist. Hieraus folgt auf Grund des soeben Erwähnten, daß die Halogenionen in den Lithiumsalzen am meisten, in den Kaliumsalzen aber am wenigsten deformiert sind.

Dies ist ohne weiteres verständlich, denn die auf die Halogenionen einwirkenden elektrischen Felder sind ja wegen der kleinen Gitterabstände bei den Lithiumsalzen am größten.

Fajans und Joos[1]) haben sich die Aufgabe gestellt, aus den experimentell bekannten Refraktionsdaten die Werte für diejenigen Ionenrefraktionen abzuleiten, welche für den (hypothetischen) undeformierten gasförmigen Zustand gelten würden. In diesen Überlegungen spielen die Refraktionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie aus den Arbeiten von Heydweiller und seinen Mitarbeitern bekannt sind, eine große Rolle. In einer verdünnten wässerigen Lösung sind die positiven und negativen Ionen zwar voneinander getrennt; aber wir können doch nicht sagen, daß sie hier in einem ungebundenen und undeformierten Zustand sind. Wie wir später sehen werden, ist in einer wässerigen Lösung jedes Ion von einer Sphäre gerichteter Wassermoleküle umgeben; diese Wassermoleküle sind natürlich durch das Feld dieses Ions ebenfalls deformiert. Man kann aber doch sagen, daß beispielsweise der Zustand des hydratisierten Chlorions in allen verdünnten Metallchlorid-Lösungen derselbe ist; infolgedessen wird auch die Refraktion dieses hydratisierten Chlorions in allen verdünnten wässerigen Lösungen die gleiche sein. Die experimentell gefundene Regel, daß die Refraktionen in unendlich verdünnten Lösungen streng additiv sind, erscheint also durchaus verständlich.

Nun erhält man bei der Berechnung der Refraktionen von Salzen immer mindestens die Summe zweier Ionenrefraktionen, die von Kation und Anion. Die Schwierigkeit liegt nun darin, auf die besonderen Werte der einzelnen Ionen zu kommen.

Wasastjerna[2]) glaubte dieses Problem lösen zu können, indem er von den Säuren ausging. Da das Wasserstoffion nur aus einem Kern ohne Elektronen besteht, so kann es auch keine Deformierbarkeit besitzen und muß mithin den Refraktionswert Null haben. Wasa-

1) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).
2) J. A. Wasastjerna, Z. physik. Chem. 101, 193 (1922).

stjerna glaubte daher, daß die Refraktionen der Säuren gleich denen der Anionen seien.

Diese Annahme ist aber nicht richtig. In wässeriger Lösung ist auch das Wasserstoffion hydratisiert, d. h. es wird durch seine deformierende Wirkung die Refraktion der umgebenden Wassermoleküle erniedrigen. Nun muß bei der Bestimmung der Refraktion von Salzen in wässeriger Lösung die Refraktion des Lösungsmittels abgezogen werden. Man pflegt hierfür die Refraktion des reinen Lösungsmittels zu nehmen; in dem oben genannten Beispiel würde dies aber ein zu großer Wert sein. Wie groß der richtige Betrag ist, wissen wir nicht ohne weiteres; da aber das Wasserstoffion so außergewöhnlich klein ist, wird seine deformierende Wirkung besonders stark, die Verminderung der Refraktion des Wassers also sehr groß sein, so daß die Wasserstoffionen abspaltenden Säuren als Basis für die Berechnung der Refraktionswerte der einzelnen Ionen recht wenig geeignet sind.

Fajans und Joos sind auf folgende Weise zum Ziel gekommen. Für Ionen mit derselben Edelgaskonfiguration wird eine Erhöhung der Kernladung um eine Einheit bei dem Übergang von Z — 1 zu Z mehr ausmachen als bei dem Übergang von Z nach Z + 1; es gilt also immer die Ungleichung:

$$\cdots > \frac{R_{Ion^{--}}}{R_{Ion^{-}}} > \frac{R_{Ion^{-}}}{R_{Edelgas}} > \frac{R_{Edelgas}}{R_{Ion^{+}}} > \cdots$$

Dies läßt sich auch aus den von Born und Heisenberg abgeleiteten Werten für die Polarisierbarkeit bestätigen.

Nun kennen wir $R_{Edelgas}$ und von einem anderen Salze, z. B. NaF, die Summe $R_{F^-} + R_{Na^+}$. Zwar stammen diese letztgenannten Werte auch wieder aus wässeriger Lösung, aber der Fehler wird hier weniger groß sein als bei dem Wasserstoffion, da diese Ionen größer sind und das Wasser weniger stark deformieren.

So erhalten wir als vorläufige Werte:

$$R_{F^-} + R_{Na^+} = 3.00$$

$$R_{Ne} = 1.00$$

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}},$$

also:

$$R_{Na^+} > 0.39$$

Außerdem muß auch $R_{Na^+} < R_{Ne}$, also $R_{Na^+} < 1,00$ sein.

Durch Vergleich von NaF und KF erhalten wir ferner:

$$R_{K^+} - R_{Na^+} = 2{,}03, \text{ d. h. } R_{K^+} < 3{,}03.$$

Aus $R_A = 4{,}20$ folgt weiterhin

$$\frac{R_A}{R_{K^+}} > \frac{4.20}{3.03}, \text{ also } > 1.39.$$

Ferner wird gelten:

$$\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_A}{R_{K^+}}.$$

Diese Beziehung können wir uns auf folgende Weise klarmachen. Den Übergang vom Ne zum A und vom Na^+ zum K^+ können wir uns so vorstellen, daß die Kernladung um acht Einheiten größer wird und daß gleichzeitig um die erste Gruppe von acht Elektronen eine zweite von ebenfalls acht gelegt wird. Wir müssen wohl annehmen, daß die Polarisation hauptsächlich in der äußersten Elektronengruppe zu suchen ist. Würde nun die auf die M-Gruppe einwirkende effektive Kernladung durch die dazwischen liegende L-Gruppe genau um acht Einheiten verkleinert, dann würde die relative Vergrößerung der Kernladung beim Übergang von A zum K^+ gleich der beim Übergang vom Ne zum Na^+; unter dieser Voraussetzung würde das Verhältnis der Refraktionen ungefähr gleich sein. Da aber die Abschirmung durch die L-Gruppe nicht vollständig ist, erscheint die effektive Kernladung beim A etwas größer als beim Ne; sie wird also beim Hinzukommen einer weiteren Ladung, d. h. beim Übergang vom A zum K^+ weniger vergrößert, als beim Übergang vom Ne zum Na^+; so erhält man die obengenannte Ungleichung.

$\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}$ ist also sicher $> 1{,}39$; da $R_{Ne} = 1{,}00$ ist, folgt $R_{Na^+} < 0{,}72$. Hiermit wissen wir also bereits:

$$0{,}72 > R_{Na^+} > 0{,}39.$$

In ähnlicher Weise schließen Fajans und Joos weiter; sie kommen schließlich durch Fortführung dieser Näherungsverfahren zu dem Schluß, daß der Wert für die Refraktion des freien, nicht deformierten Natriumions in gasförmigem Zustande nicht weit von 0,50 entfernt sein kann; $R_{Na^+} = 0{,}50$ nehmen sie daher als Basis an.

Mit der Ermittelung dieses einen Wertes sind gleichzeitig auch die der anderen Ionen bestimmt, da wir ja nach S. 88 die Werte für $R_{Kat.} + R_{An.}$ für alle Salze aus experimentellen Daten kennen.

Tabelle 15.

	He 0.50	Li^+ (0.20)	Be^{++} (0.1)	B^{+++} (0.05)	C^{++++} (0.03)
F^- (2.50)	Ne 1.00	Na^+ 0.50	Mg^{++} (0.28)	Al^{+++} (0.17)	Si^{++++} (0.1)
Cl^- (9.00)	A 4.20	K^+ 2.23	Ca^{++} (1.33)	Sc^{+++} (0.9)	Ti^{++++} (0.6)
Br^- 12.67	Kr 6.37	Rb^+ 3.58	Sr^{++} (2.24)		
J^- 19.24	X 10.42	Cs^+ 6.24	Ba^{++} (4.28)	La^{+++} (3.3)	

Aus diesen Refraktionswerten können wir mittels der S. 86 genannten Beziehung die Polarisierbarkeit berechnen[1]):

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_1} \cdot \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2};$$

N_1 ist die Anzahl Atome pro Volumeneinheit. Wenn nun N die Loschmidt'sche Zahl, d. h. die Anzahl Atome im Grammolekül ist, so gilt ferner:

$$R_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} V = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{N}{N_1},$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R_\infty.$$

Wir können dann die so bestimmten Werte für α mit den zu gleicher Zeit von Born und Heisenberg veröffentlichten Werten vergleichen. In Tabelle 16 haben wir die von Born und Heisenberg aus Spektren abgeleiteten und die von Fajans und Joos aus den Refraktionen bestimmten Werte untereinander gestellt.

Tabelle 16.

Werte für $\alpha \cdot 10^{24}$.

	Li^+	Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^{++++}	K^+	Sr^{++}	Cs^+
Born u. H.	0.075	0.21	0.12	0.065	0.043	0.87	1.42	(3.36)
Fajans u. Joos	0.079	0.20	0.11	0.067	0.039	0.88	(0.88)	2.5

Die beiden völlig voneinander unabhängigen Methoden liefern also sehr gut übereinstimmende Werte. Fajans und Joos halten ihren Wert für Sr^{++} für zu niedrig, während Born und Heisenberg den Wert für Cs^+ mit einem Fragezeichen versehen.

1) Fajans und Joos benutzen allerdings nicht n_∞, sondern den Brechungsexponenten für die D-Linie; der Unterschied spielt aber für diese Berechnungen keine Rolle.

§ 18. Änderung der Refraktion.

Außer bei den Edelgasen kommen nun die Werte der Tabelle 15 in Wirklichkeit so gut wie niemals vor, da die Ionen in allen Verbindungen sich gegenseitig deformieren. Nun ist, wie wir bereits früher auseinandergesetzt haben, die Deformierbarkeit (Refraktion) der Anionen viel größer als die der Kationen; umgekehrt ist aber das deformierende elektrische Feld der Kationen infolge ihres kleineren Volumens bei gleicher Ladung größer als das der Anionen. Infolgedessen werden in den meisten Verbindungen vornehmlich die Anionen deformiert werden.

Den Einfluß der Deformation im Kristall ersieht man z. B. aus einem Vergleich der Refraktionen der Alkalihalogenide im festen Zustand und in verdünnter Lösung. In den meisten Fällen sind die Refraktionen in verdünnter Lösung größer als im festen Salz. In diesem wird die Erniedrigung der Refraktion in der Hauptsache durch die Polarisation der Anionen durch die Kationen bewirkt. In wässeriger Lösung tritt an Stelle dessen die Polarisation der Wassermoleküle durch die Kationen. Da aber die Polarisierbarkeit von Wasser in Vergleich zu der der meisten Ionen sehr klein ist, so wird die Refraktion von KCl in verdünnter wässeriger Lösung noch recht gut durch die Summe der Refraktionen der freien K^+- und Cl^--Ionen gegeben. Im festen Zustand aber wird das Cl^--Ion durch das K^+-Ion deformiert, wodurch die Refraktion erniedrigt wird. Die Differenz $R_{gel.} - R_{fest}$ hat hier einen positiven Wert. Der Betrag dieser Differenz wird größer, wenn man von den Fluoriden über die Chloride und Bromide zu den Jodiden übergeht. Dies ist auch verständlich, da das J^--Ion am stärksten, das F^--Ion am wenigsten deformierbar ist. Wie zu erwarten, sind die Differenzen bei den Lithiumsalzen am größten, da das Lithiumion die größte deformierende Wirkung ausübt.

Die Deformation des Anions wird um so größer sein, je kleiner bzw. je höher geladen das deformierende Kation ist. So wird die Refraktion des freien Fluorions, die 2,50 beträgt, erniedrigt auf:

2,28 im MgF_2
1,94 „ SF_6.

Der Refraktionswert für das freie Chlorion ist 9,00, während in Verbindungen u. a. vorkommen:

	R_{Cl^-}
BCl_3	6.97
CCl_4	6.61
$SiCl_4$	7.01.

Das Gleiche finden wir beim Bromion. Der Wert für das undeformierte Ion beträgt 12,67; wir finden aber:

	R_{Br^-}
BBr_3	9,97
$SiBr_4$	10,2.

Auch beim Sauerstoff findet man natürlich Ähnliches. Der Wert für das freie O^{--} dürfte etwa 7 betragen; er ist dagegen im:

	$R_{O^{--}}$
BeO	3,2
MgO	4,2
CaO	6,1
Al_2O_3	3,4
CO_2	3,33
SiO_2	3,56
TiO_2	6,2
SO_3	3,65

Besonders groß muß das deformierende Feld des positiven Wasserstoffions sein, das infolge seiner Kleinheit sehr dicht an andere Ionen herantreten kann. Man ersieht dies aus der nachstehenden Reihe, bei der es sich stets um das gleiche Elektronengebäude handelt und nur die Zahl der H-Kerne variiert ist:

$$O^{--} \sim 7;\ OH^- \ 5{,}10;\ OH_2\ 3{,}76;\ OH_3^+\ 3{,}04.$$

Das OH_3^+-Ion ist das, was man in verdünnten Säurelösungen als „Wasserstoffion" zu bezeichnen pflegt; man muß sich vorstellen, daß von allen den durch die Hydratation festgelegten Wassermolekülen eins sich in einer direkteren Bindung befindet; hierauf werden wir später bei der Besprechung der Hydratation noch zurückkommen (vgl. auch S. 171).

Das erste H^+-Ion deformiert am stärksten, das zweite bereits weniger stark, da das Ganze nun bereits weniger deformierbar geworden ist.

Beim NH_3 ist der Refraktionswert des freien N^{---}, der schätzungsweise etwa 22 betragen dürfte, durch die drei H^+-Ionen auf 5,5 erniedrigt, während der Refraktionswert für NH_4^+ noch tiefer, nämlich bei 4 liegt.

In der hier besprochenen Arbeit von Fajans und Joos wird auch Methan behandelt. Sie nehmen dabei ebenso wie Kossel an, daß der

Kohlenstoff als negatives, der Wasserstoff als positives Ion auftritt. Nun haben wir aber bereits in § 6 gesehen, daß es logischer ist, wenn man sich CH_4 wie CCl_4 aufgebaut denkt, den Wasserstoff also als halogenähnlich betrachtet.

Denken wir uns das Methanmolekül aus vierwertig positivem Kohlenstoff und vier negativen Wasserstoffionen aufgebaut, so wird der Refraktionswert hauptsächlich durch die negativen Wasserstoffionen gegeben sein, da der Beitrag des Kohlenstoffs (0,03, siehe Tabelle 15, S. 91) nur klein ist. Den Refraktionswert des freien negativen Wasserstoffions kennen wir nicht; auf Grund der Tabelle 15 können wir aber annehmen, daß er zwischen 2,5 (F^-) und 0,5 (He) liegt. Da die negativen Wasserstoffionen ziemlich locker gebaut sind (einfach geladener positiver Kern und zwei Elektronen), wird die Deformierbarkeit ziemlich groß sein, vermutlich nicht sehr viel kleiner als die des Fluorions (2,5). Im CH_4 sind nun aber die negativen Wasserstoffionen durch das vierwertig positiv geladene Kohlenstoffion stark polarisiert, so daß die Refraktion kleiner wird. Aus dem Wert 6,546 für CH_4 folgt nach Abzug von 0,03 für das Kohlenstoffion für die vier Wasserstoffionen 6,52, für jedes also 1,63.

Ungefähr den gleichen Wert muß man auch in den gemischten Wasserstoff-Halogen-Kohlenstoffverbindungen wiederfinden. Infolge seines kleinen Volumens wird ein H^--Ion näher an ein C^{++++}-Ion herantreten als etwa ein Cl^--Ion; die von einem mit drei H^--Ionen verbundenen C^{++++}-Ion auf irgendein negatives Ion ausgeübte Feldwirkung wird also schwächer sein als die eines C^{++++}-Ions, an das drei Chlorionen angelagert sind. Infolgedessen werden die Refraktionswerte pro H^--Ion größer sein, wenn die H^--Ionen gehäuft vorkommen, als wenn sie einzeln stehen. So finden wir denn auch bei den Halogenverbindungen der Methanreihe[1]) nachstehende Refraktionen pro Wasserstoffion:

im CH_4	1,63
in der CH_3-Gruppe	—
„ „ CH_2- „	1,56
„ „ CH- „	1,51

und in der Reihe der Äthanverbindungen:

1) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Z. physikal. Chem. 122, 161 (1926); dort ist auch der Einwand widerlegt, daß es sich nicht um Änderungen der Wasserstoff-, sondern der Halogen-Refraktionen handeln könne.

in	der	CH_3-Gruppe	1,71
,,	,,	CH_2- ,,	1,59
,,	,,	CH - ,,	1,48.

Die Erhöhung der Refraktion durch Anhäufung der Wasserstoffionen zeigt sich auch beim Vergleich von Isomeren. Wir geben hier folgende Refraktionswerte an:

CH_2ClCH_2Cl	21,02	CH_3CHCl_2	21,17
CH_2BrCH_2Br	26,99	CH_3CHBr_2	27,44
$CH_2ClCHCl_2$	25,83	CH_3CCl_3	26,22
$CH_3CH_2CH_2Br$	23,67	$CH_3CHBrCH_3$	24,07

Hieraus sieht man, daß die Betrachtungen über den Einfluß der Ionen aufeinander auch für die organischen Verbindungen noch teilweise ihre Gültigkeit behalten; dies weist darauf hin, daß auch in den organischen Verbindungen die Ionenbindung noch eine gewisse Rolle spielt, obwohl diese Verbindungen der typischen Atombindung schon sehr nahe stehen dürften (vgl. auch § 51).

Wir wollen am Schlusse dieses Kapitels noch zwei Arbeitsreihen wenigstens kurz erwähnen, die mit dem ebengenannten in engstem Zusammenhang stehen. Die Refraktionswerte geben ja nur Auskunft darüber, wie der am wenigsten feste Teil der Elektronenhülle im Gitter verändert wird, nicht aber, wie sich die inneren Elektronengruppen verhalten. Nun hat O. Stelling[1]) gezeigt, daß auch die sehr fest gebundenen Elektronen der innersten Schale geringe Veränderungen erfahren; denn die zur Lösung dieser Elektronen aus dem Cl^--Ion aufzuwendende Arbeit, die sich aus der Lage der Röntgenabsorptionskanten ergibt, ändert sich bei Chloriden sehr charakteristisch mit Größe, Ladung und Struktur des Kations sowie mit dem Gittertypus; auf Einzelheiten können wir hier nicht eingehen.

Noch bedeutsamer für das Problem sind Untersuchungen von R. W. Pohl und R. Hilsch[2]), in denen mit einer äußerst eleganten Versuchsanordnung die Absorption von Salzen im Ultraviolett gemessen wird. Es zeigt sich dabei z. B. beim KBr bei 187 mμ eine sehr scharfe Absorptionsbande, wobei ein Absorptionskoeffizient beobachtet wird, der nahezu die Größe von metallischer Absorption hat. Diese Absorptionsbande ist dem Vorgang $Br^- + K^+ \rightarrow Br + K$ im Gitter zuzu-

1) Zusammenfassung Z. Elektrochem. **36**, 605 (1930).
2) Z. Physik **64**, 606 (1930), sowie vorhergehende Arbeiten.

ordnen. Lage und Gestalt der Absorptionsbanden sind von einer Reihe von Faktoren abhängig, z. B. von der Gitterstruktur. Die Banden sind bei den Fluoriden äußerst scharf; sie werden zu den Jodiden hin etwas breiter; ebenso nimmt ihre Breite beim Übergang von den Cäsium- zu den Lithiumsalzen zu. Die Schärfe nimmt also mit steigender Polarisationswirkung ab. Dementsprechend geben Ag-Halogenide überhaupt keine diskreten Einzelbanden mehr, sondern nur ein verwaschenes Absorptionsgebiet.

Unschärfe einer Absorptionsbande führt man meist auf eine Undefiniertheit des zugrunde liegenden Energiezustandes eines Atoms oder Ions zurück; die eben geschilderten Ergebnisse dürften also bedeuten, daß mit zunehmender Polarisationswirkung der Energiezustand eines Gitterions sich immer mehr von dem eindeutig bestimmten (scharfe Spektrallinien!) des freien Ions entfernt, daß also das Ion immer mehr „verschmiert". Dem entspricht u. a. auch, daß die Banden mit sinkender Temperatur schärfer werden, ohne aber dabei ihren Grundcharakter wesentlich zu ändern.

Die Untersuchungen von Pohl und Hilsch stehen noch im Anfang; da sie aber das Verhalten der äußersten Elektronen auf einem von der Refraktion unabhängigen Wege charakterisieren und offenbar das individuelle Verhalten der einzelnen Ionen besonders fein erfassen, scheinen sie von allergrößter Bedeutung für die Zukunft.

Kapitel V.

Molekülmodelle.

§ 19. Molekülmodelle für Moleküle XY.

Wir werden nun überlegen, welchen Einfluß die Deformierbarkeit auf die Energie der chemischen Bindung hat; dabei werden wir gleichzeitig für die einzelnen Moleküle die wahrscheinlichste Anordnung der Ionen erhalten.

Während wir für die Berechnung der Gitterenergien der heteropolaren Koordinationsgitter wegen der allseitigen Umhüllung der Ionen die Deformierbarkeit in erster Näherung vernachlässigen konnten, ist das natürlich bei einzeln vorkommenden Molekülen nicht mehr der Fall. Im Dampf des Kochsalzes z. B. werden die Natrium- und Chlor-

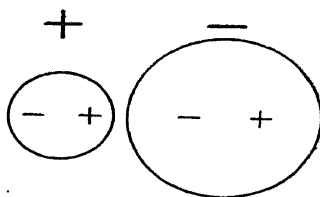
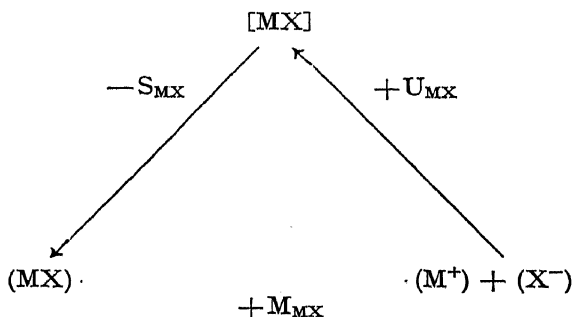



Fig. 19.

Ionen in den NaCl-Molekülen einander deformieren, wodurch in diesen Ionen Dipole entstehen, die in der in Fig. 19 angegebenen Weise gerichtet sind.

Für die Erzeugung dieser Dipole ist Energie notwendig; ferner werden die entstandenen Dipolionen durch die überschüssigen Ladungen der anderen Ionen stärker angezogen werden, als wenn keine Dipole anwesend wären, so daß die Gesamtenergie, mit der die Ionen einander anziehen, nicht mehr ausschließlich durch Coulomb'sche Anziehung der Ladungen und Born'sche Abstoßung wiedergegeben werden kann. Wären die Ionen nicht polarisierbar, so würde die pro Grammmolekül gerechnete Molekülenergie der Einzelmoleküle für denselben Gittertyp

stets ein konstanter Anteil der Gitterenergie sein. Bereits 1920 berechnete Reis[1]), daß für die im Kochsalzgitter kristallisierenden Alkalihalogenide diese Molekülenergie stets 0,68 der Gitterenergie betragen müßte.

Obwohl dieser Ansatz nicht richtig sein kann, leistet er doch mehr, als man zunächst vermuten würde, wie eine Berechnung der Molekülenergie dieser Moleküle aus den Sublimationswärmen zeigt. Ein einfacher Kreisprozeß, der dem bei der Berechnung der Gitterenergie aus experimentellen Daten benutzten ähnlich ist, ergibt, daß die gesuchte Molekülenergie gleich der um die Sublimationswärme verminderten Gitterenergie ist.

Hierin seien [MX] ein Mol kristiallisiertes, (MX) ein Mol gasförmiges Alkalihalogenid, (M^+) und (X^-) je ein Grammatom gasförmiger Ionen, S_{MX} die Sublimationswärme, U_{MX} die Gitterenergie, M_{MX} die Molekülenergie der Einzelmoleküle pro Grammolekül.

Es gilt:

$$M_{MX} = U_{MX} - S_{MX} .$$

Die Sublimationswärmen (für $T = 0^0$) für die Alkalihalogenide können wir aus den im Jahre 1921 von v. Wartenberg, Albrecht und Schulz[2]) bestimmten Verdampfungswärmen berechnen[3]). Im fol-

1) A. Reis, Z. Physik 1, 294 (1920). Die Berechnung von Reis wird hier nicht wiedergegeben, da sie der gleich zu besprechenden Berechnung, bei der die Polarisation nicht vernachlässigt wird, vollkommen analog ist.

2) H. v. Wartenberg u. Ph. Albrecht, Z. Elektrochem. 27, 162 (1921); H. v. Wartenberg u. H. Schulz, Z. Elektrochem. 27, 568 (1921).

3) Die Umrechnung der Verdampfungswärmen auf Sublimationswärmen bei $T = 0^\circ$ ist von Fajans u. Stelling durchgeführt worden; Herr Fajans war so freundlich, uns die Zahlen zur Verfügung zu stellen.

genden vergleichen wir die gemäß $U_{Kreisprozeß}-S_o$ erhaltenen Molekülenergien der gasförmigen Alkalihalogenid-Moleküle mit den nach Reis berechneten:

Tabelle 17.

	F		Cl		Br		J	
	$U_{Kr.}-S_o$	M_{Reis}	$U_{Kr.}-S_o$	M_{Reis}	$U_{Kr.}-S_o$	M_{Reis}	$U_{Kr.}-S_o$	M_{Reis}
Na	149	151	125	124	126	118	117	108
K	137	130	115	111	113	106	105	99
Rb	136	125	113	105	110	101	101	92
Cs	135	116	108	97	105	93	97	88

Da die U-Werte auf höchstens 5, die S-Werte auf höchstens 3 kcal sicher sind, ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen. Trotzdem kann, wie wir bereits sagten, die hier gegebene Berechnung nicht ganz richtig sein, da ja die Polarisationseinflüsse im freien Molekül als Folge der elektrostatischen Auffassung unbedingt berücksichtigt werden müssen. Daß in der Tat das Molekül mit starren Ionen noch nicht allen Ansprüchen genügt, ergibt sich aus einer Untersuchung von K. Sommermeyer[1]). Dieser Autor hat im Institut von J. Franck Absorptionsspektren einiger Alkalihalogenide entdeckt, aus denen man auf die Schwingungszahlen des Grundzustandes des Moleküls schließen kann[2]). Diese Schwingungen kann man nun andererseits auch aus dem Molekülmodell berechnen. Man erhält nun bei Annahme starrer Ionen um 20% zu kleine Werte; berücksichtigt man aber die Polarisation der Ionen, so ergibt sich, wie wir später sehen werden, gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen (vgl. S. 102).

Die Berechnung von Modellen freier Moleküle der Alkalihalogenide unter Berücksichtigung der Deformierbarkeit ist zuerst von Born und Heisenberg[3]) durchgeführt worden. Sind im Molekül zwei Ionen‘ z. B. Na^+ und Cl^-, in einem Abstand r im Gleichgewicht, so müssen für die Berechnung der Molekülenergie folgende Glieder berücksichtigt werden:

1. Die Coulomb'sche Anziehung der Ionen: $+\frac{e^2}{r}$;

2. die Born'sche Abstoßung: $-\frac{B}{r^n}$;

1) Z. Physik **56**, 548 (1929).
2) Auf Einzelheiten können wir hier nicht eingehen.
3) Z. Physik **23**, 403 (1924).

3. die zur Erzeugung der Dipole p_{α_1} und p_{α_2} in den beiden Ionen notwendige Energie: $-\frac{p_{\alpha_1}^2}{2\alpha_1}$, $-\frac{p_{\alpha_2}^2}{2\alpha_2}$ (vgl. § 16);

4. die Anziehung der Dipole durch die überschüssigen Ladungen der anderen Ionen: $+\frac{e\,p_{\alpha_1}}{r^2}$, $+\frac{e\,p_{\alpha_2}}{r^2}$.

Mithin ist die gesamte Molekülenergie μ pro Einzelmolekül

$$\mu = +\frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^n} + \frac{p_{\alpha_1} e + p_{\alpha_2} e}{r^2} - \frac{p_{\alpha_2}^2}{2\alpha_1} - \frac{p_{\alpha_2}^2}{2\alpha_2}.$$

Ein weiterer kleiner Energiebetrag für die gegenseitige Anziehung der Dipole werde hier vorläufig vernachlässigt (vgl. S. 101).

Unbekannt sind uns die beiden induzierten Dipolmomente und der Gleichgewichtabstand r, den wir, im Gegensatz zu den Gittern, hier nicht kennen. Zur Berechnung dieser drei Größen verfügen wir über drei Gleichgewichtsbedingungen; das Molekülmodell muß nämlich in Bezug auf kleine Veränderungen in den beiden Dipolmomenten und im Abstand im Gleichgewicht sein, d. h.:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_{\alpha_1}} = 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p_{\alpha_2}} = 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial r} = 0.$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen besagen: Wenn, z. B. durch Zusammenstoß von zwei Molekülen, der Abstand r oder einer der Dipole eine kleine Veränderung erleidet, so ist diese nicht bleibend, sondern die Kräfte im Molekül stellen entweder den ursprünglichen Zustand selbst wieder her, oder aber sie bewirken, daß um diesen Gleichgewichtszustand Schwingungen ausgeführt werden.

Die ersten beiden Gleichgewichtsbedingungen ergeben:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_{\alpha_1}} = +\frac{e}{r^2} - \frac{p_{\alpha_1}}{\alpha_1} = 0; \quad p_{\alpha_1} = \frac{\alpha_1 e}{r^2}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_{\alpha_2}} = +\frac{e}{r^2} - \frac{p_{\alpha_2}}{\alpha_2} = 0; \quad p_{\alpha_2} = \frac{\alpha_2 e}{r^2},$$

die Energiegleichung lautet also jetzt:

$$\mu = +\frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^n} + \frac{e^2}{2\,r^4}(\alpha_1 + \alpha_2).$$

Die dritte Gleichgewichtsbedingung schließlich liefert die Gleichung:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} = -\frac{e^2}{r^2} + \frac{n B}{r^{n+1}} - \frac{2\,e^2}{r^5}(\alpha_1 + \alpha_2) = 0.$$

Da wir α_1 und α_2 (vgl. § 17) kennen, n gleich 9 zu setzen haben und B aus Gitterberechnungen erhalten können, sind alle Daten bekannt, um r, den Ionenabstand in den Dampfmolekülen, aus der obenstehenden Beziehung zu berechnen. Damit ist dann auch die Molekülenergie bekannt.

Wir wiesen schon darauf hin, daß noch ein Glied vernachlässigt wurde, nämlich die gegenseitige Anziehung der Dipole; dieses Zusatzglied lautet:

$$+\frac{2\,p_{\alpha_1}\,p_{\alpha_2}}{r^3}.$$

Unter Berücksichtigung auch dieses Gliedes kommen Born und Heisenberg schließlich durch eine Näherungsmethode zu dem folgenden Ausdruck für die Molekülenergie $M = N \cdot \mu$

$$M = N \cdot \quad \frac{8}{9} + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2\,r^3} + \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2\,r^3}\right)^2 + \frac{2\,\alpha_1\,\alpha_2}{r^6}\Big],$$

worin r $\sqrt{\frac{9B}{e^2}}$ ist; B ist wieder die Abstoßungskonstante aus der Formel für die Gitterenergie. Die mit Hilfe des obenstehenden Ausdrucks berechneten Moleküienergien pro Grammolekül sind in Tabelle 18 unter M angegeben, wo sie direkt mit U — S, d. h. der um die Sublimationswärme verminderten Gitterenergie, verglichen werden können.

Tabelle 18.

	U—S	M		U—S	M		U—S	M		U—S	M
NaF	149	161	KF	125	140	RbF	126	132[1]	CsF	117	129
NaCl	137	139	KCl	115	124	RbCl	113	119	CsCl	105	115
NaBr	136	133	KBr	113	120	RbBr	110	115	CsBr	101	110
NaJ	135	126	KJ	108	113	RbJ	105	110	CsJ	97	105

Diese M-Werte stimmen, wie ein Vergleich mit Tabelle 17 S. 99 zeigt, etwa ebensogut mit den (U—S)-Werten überein, wie die unter Annahme starrer Ionen berechneten. Sie sind durchweg etwas zu groß, aber die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen[2]). Man kann also hier auf Grund der M-Werte allein nicht entscheiden, welche Be-

1) Nach neueren Bestimmungen der Gitterstruktur von RbF neu berechnet.

2) Nach der ursprünglichen Berechnung von Born u. Heisenberg schien die Übereinstimmung viel besser, weil statt der Sublimationswärme bei $T = 0^0$ die Verdampfungswärme bei hohen Temperaturen benutzt wurde; hierauf hat zuerst K. Fajans hingewiesen.

rechnungsart richtigere Werte liefert. Dies hat seinen Grund u. a. darin, daß die Polarisationseinflüsse hier nur 10 oder maximal 20% betragen. Bei Stoffen wie CCl_4, bei denen diese Einflüsse 50% und mehr ausmachen, zeigt sich sehr deutlich, daß man ohne die ja auch theoretisch notwendige Berücksichtigung der Polarisation viel zu kleine M-Werte erhält. Vor einer Überschätzung der Genauigkeit derartiger Rechnungen muß aber gewarnt werden; Unsicherheiten von 10% und mehr muß man bei dem derzeitigen Stand der Theorie in Kauf nehmen.

Recht gut stimmen, wie schon erwähnt (vgl. S. 99), die nach Born und Heisenberg berechneten Grundschwingungsquanten[1]) mit den von Sommermeyer beobachteten überein; Tabelle 19 zeigt dies:

Tabelle 19[2]).

	Größtes exp. Grundschwingungsquant cm^{-1}	desgl. ber. nach Born u. Heisenberg cm^{-1}
CsJ	140	153
RbJ	179	188
KJ	246	252

Dies beweist, daß das Born-Heisenberg'sche Modell die wahren Verhältnisse für die Gleichgewichtslage ziemlich richtig wiedergibt. Gleichzeitig zeigen die Untersuchungen der Spektren aber weiter, daß es die höheren Schwingungen, bei denen sich der Ionenabstand im Molekül wegen der unsymmetrischen Kraftverhältnisse immer mehr gegenüber der Gleichgewichtslage vergrößert, nicht mehr streng wiedergibt; dies entspricht ganz dem oben erhaltenen Ergebnis, daß es auch die Dissoziationsarbeiten nicht sehr gut wiedergibt. Sommermeyer weist bereits darauf hin, auf welchem Wege diese Unstimmigkeit zu beseitigen ist: Man muß n und α als abhängig von r annehmen; n dürfte nach Sommermeyer mit r ansteigen (vgl. dazu auch § 52), und ebenso dürfte α von geringen Werten bei kleinem r rasch bis auf einen Grenzwert anwachsen. Das letztere ist ohne weiteres verständlich, denn mit wachsendem r nimmt die Polarisation rasch ab, d. h. die Polarisierbarkeit wächst auf den Wert des freien Ions.

Aus dem gegebenen Modell, das, wie wir sahen, für den Gleich-

1) Gleich $1/\lambda$, wenn die λ die der Schwingung im Grundzustande entsprechende Wellenlänge ist.

2) Bei RbCl und NaJ bestehen Abweichungen; bei den leichten Alkalihalogeniden fehlt ein strukturiertes Spektrum; vgl. darüber die Original arbeit.

gewichtsabstand gut stimmen dürfte, lassen sich noch andere für das Molekül charakteristische Größen berechnen, wie Kernabstand, Trägheitsmoment und elektrisches Moment. Letzteres erhält man aus dem Produkt von Ladung und Abstand der Ionen, das um den Betrag der in den Ionen induzierten Dipole zu vermindern ist, da diese die umgekehrte Richtung haben wie der durch die Ladung der Ionen verursachte Dipol (vgl. Fig. 19, S. 97). Nennen wir das Gesamtmoment des Moleküls $p_{ges.}$, die in den Ionen induzierten Einzelmomente p_{α_1} und p_{α_2}, so gilt:

$$[illegible] = e\,r - (p_{\alpha_1} + p_{\alpha_2}) = e\,r\left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r^3} + \ldots\ldots\right)$$

Leider sind die elektrischen Momente der Moleküle der Alkalihalogenide nicht bekannt, so daß die berechneten Werte nicht nachgeprüft werden können[1]).

Bei der Wechselwirkung der Moleküle untereinander spielen diese Dipolmomente eine wesentliche Rolle; bei der Aufstellung einer Zustandsgleichung für diese Verbindungen würde man sie kennen müssen. Ebenso wird man im Prinzip aus diesem elektrostatischen Modell die Verdampfungs- und auch die Schmelzwärme[2]) ableiten können.

Es fragt sich, ob es auch möglich ist, derartige Berechnungen für die Moleküle der Halogenwasserstoffverbindungen auszuführen. Eine der größten Schwierigkeiten besteht dabei darin, daß man dann die Polarisierbarkeiten der Halogenionen auch nicht mehr näherungsweise als konstant annehmen darf. In § 18 haben wir bereits gesehen, daß die Deformierbarkeit eines Ions um so kleiner wird, je stärker es deformiert wird. Sind die Deformationen noch verhältnismäßig klein, wie bei den Alkalihalogeniden, so kann man α in der Berechnung noch mit einiger Berechtigung als konstant annehmen. Bei den Halogenwasserstoffen nähert sich aber das positive Wasserstoffion dem Halogenion so stark, daß die Deformation sehr groß wird.

Aus den Trägheitsmomenten dieser Moleküle folgt nämlich, daß die Abstände vom H^+ bis zum Kern des Halogenions sehr klein sind:

$$\begin{aligned} HF &: r = 0{,}92 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \\ HCl &: r = 1{,}265 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \\ HBr &: r = 1{,}407 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}. \end{aligned}$$

---

1) E. Wrede, Z. Physik **44**, 261 (1927) konnte durch die Molekülstrahlmethode zeigen, daß die Berechnung der Dipolmomente zu einer richtigen Größenordnung führt.

2) Über die Ableitung einer Reihe von Eigenschaften (Schmelztemperatur, Schmelzwärme, spez. Wärmen usw.) aus einem stark idealisierten Gittermodell vgl. W. Braunbek, Z. Physik **38**, 549 (1926).

Eine Berechnung der Energie mit einem konstanten α-Wert ist daher um so weniger angängig, als man schon bei den Alkalihalogenidmolekülen, bei denen ungefähr doppelt so große r-Werte vorliegen, experimentelle Anzeichen dafür erhält, daß α als eine Funktion von r anzusetzen ist.

Born und Heisenberg haben versucht, die Molekülenergie nach einer sehr rohen Näherungsmethode zu berechnen; sie kamen dabei zu Werten, die einigermaßen mit den experimentell erhaltenen in Übereinstimmung stehen. Wir wollen auf diese numerischen Berechnungen hier nicht weiter eingehen, da die Unsicherheit recht groß ist, so daß auch eine leidliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten noch nicht genügend Sicherheit dafür bietet, daß auch diese Moleküle elektrostatisch aufgefaßt werden dürfen.

Das gesamte elektrische Dipolmoment dieser Moleküle können wir als die Differenz zwischen dem durch die Ladungen verursachten und dem in dem Halogenion erregten Dipol auffassen. Für HCl ist das von den Ladungen herrührende Dipolmoment $r \cdot e = 1{,}265 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} = 6{,}0 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten (e. s. E.). Da das gesamte elektrische Moment des HCl-Moleküls $1{,}03 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. beträgt, hat der im Chlorion erregte Dipol den sehr beträchtlichen Wert von $\sim 5 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

§ 20. Das Molekülmodell für Wasser.

Bei Molekülen, bei denen die Ladungen der beiden Ionenarten verschieden sind, müssen wir zwei Gruppen unterscheiden. Für die Struktur eines Moleküls XY_n ist es sehr wesentlich, welcher Teil stärker polarisierbar ist, das X-Ion oder die Y-Ionen. Sind die letzteren stark polarisierbar und das Zentralion nicht, so bleibt für die Anordnung der Ionen diejenige Symmetrie erhalten, die ohne Polarisation vorhanden wäre. So hat die CO_2-Molekel eine gestreckte Gestalt[1]); im CCl_4 sind die negativen Ionen in einem Tetraeder um das Zentralion herum angeordnet.

An der Form dieser Moleküle wird also durch die Einführung der

1) Für XY_3-Moleküle ist ein gleichseitiges Dreieck zu erwarten, in dessen Mittelpunkt das B^{+++} Ion liegt; diese Anordnung ist experimentell im $(CO_3)^{2-}$-Ion nachgewiesen (vgl. Fig. 45, S. 181). Die gestreckte Gestalt der CO_2-Moleküle folgt aus dem Fehlen eines elektrischen Moments und aus dem Bandenspektrum; die Tetraeder-Gestalt von CCl_4 und $SiCl_4$ usw. ist durch Interferenzversuche mit Röntgen- und Elektronenstrahlen an Gasmolekülen nachgewiesen, vgl. S. 55 Anm. 2, sowie ferner das SnJ_4-Gitter S. 41.

Polarisierbarkeit nichts verändert; bei der Berechnung der Energie aber treten eine Anzahl von Gliedern auf, die von den Dipolwirkungen herrühren und die zur Folge haben, daß der gesamte Energieinhalt kleiner wird, — bzw. was dasselbe besagt —, daß die Molekülenergie größer wird, als wenn wir es nur mit starren Ionen zu tun hätten (vgl. S. 115).

Ganz anders ist es aber, wenn gerade das Zentralion polarisierbar ist und die umgebenden Ionen stark deformierend wirken, wie es z. B. beim H_2O und NH_3 der Fall ist.

Schon Heisenberg[1]) hat betont, daß für ein Molekül XY_2 der symmetrische Zustand, bei dem die Ionen auf einer geraden Linie liegen, nicht mehr stabil ist, wenn die Polarisierbarkeit des X-Ions oberhalb eines bestimmten Betrages liegt. Die symmetrische Lage stellt zwar

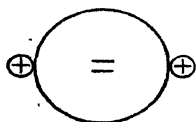
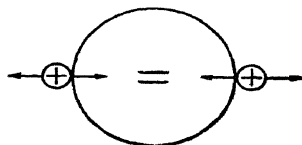



Fig. 20a. Fig. 20b.

auch dann einen Gleichgewichtszustand vor, aber nur einen labilen. Wird nämlich in einem Molekül, bei dem die Polarisierbarkeit des Zentralions X groß genug ist, eins der Y-Ionen durch eine kleine Störung aus diesem Gleichgewichtszustand herausgeworfen, so wird, wie Heisenberg zeigte, in dem vorher elektrisch symmetrischen X-Ion ein Dipol erregt; infolgedessen entfernt sich das Y-Ion noch weiter aus seiner ursprünglichen Lage, bis schließlich als stabiler Gleichgewichtszustand eine asymmetrische Konfiguration (Fig. 20b) erreicht wird.

Für diesen Übergang ist, wie schon gesagt, eine gewisse Minimaldeformierbarkeit des X-Ions nötig. Nun hat Hund[2]) später gezeigt, daß auch dann, wenn die Deformierbarkeit des X-Ions für diesen Übergang noch nicht groß genug ist, das Molekül doch bereits gegenüber einer zeitweisen Stellungsänderung eines Y-Ions instabil sein kann.

Fig. 21.

Betrachten wir als Beispiel das H_2O-Molekül; Fig. 21 würde ein symmetrisches Modell dieses Moleküls darstellen; bei dieser Anordnung stehen natürlich alle Kräfte (Pfeile), die auf die H^+-Ionen wirken, miteinander im Gleichgewicht. Das Sauerstoffion enthält insgesamt keinen

1) W. Heisenberg, Z. Physik **26**, 196 (1924).
2) F. Hund, Z. Physik **31**, 81 (1925); **32**, 1 (1925).

Dipol, da sich die durch die beiden Wasserstoffionen erregten Dipole vollkommen aufheben.

Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn wir die zwei Wasserstoffionen etwas aus der Achsenrichtung verschieben, wie dies Fig. 22 zeigt. Beide Wasserstoffionen erregen in dem Sauerstoffion Dipole, die aber verschieden gerichtet sind. Diese beiden Dipole lassen sich nun gemäß den Parallelogrammregeln zu einem resultierenden Dipol zusammensetzen. Dieser insgesamt induzierte Dipol hat dann gemäß Fig. 22 die Richtung der Winkelhalbierenden und übt nun umgekehrt auf die Wasserstoffionen Kräfte aus, die sie noch mehr aus ihrem ursprünglichen Gleichgewichtszustand entfernen (Fig. 23).

Diesem Einfluß des induzierten Dipols wirkt die Resultierende der anderen auf die Wasserstoffionen einwirkenden Kräfte entgegen: Anziehung durch das Sauerstoffion, Abstoßung durch das andere Wasser-

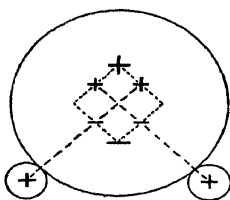



Fig. 22.

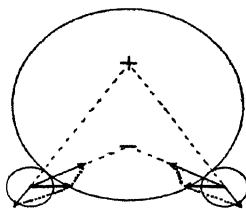



Fig. 23.

stoffion und Born'sche Abstoßung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff; diese streben danach, das Wasserstoffion in seinen ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurückzubringen.

Ist die Polarisierbarkeit des Sauerstoffions groß genug, so ist die Wirkung des induzierten Dipols größer als die Resultierende der anderen Kräfte. Der in Fig. 21 gezeichnete (symmetrische) Gleichgewichtszustand ist dann also labil; die Wasserstoffionen bewegen sich längs der äußeren Umgrenzung des Sauerstoffions aufeinander zu. Je mehr sie aber aufeinander zu kommen, desto stärker wird ihre gegenseitige Abstoßung; schließlich wird Gleichgewicht zwischen der durch den induzierten Dipol erregten Kraft und der Resultierenden der übrigen Kräfte eintreten; denn diese letztere ist ja bei der Annäherung der Wasserstoffionen immer größer geworden. Dieser Gleichgewichtszustand wird nun stabil sein.

In diesem stabilen Gleichgewichtszustand liegen die drei Ionen also in einem gleichschenkligen Dreieck; Hund hat gezeigt, daß

diese Dreiecksstruktur allen Verschiebungen der Ionen gegenüber stabil ist.

Befindet sich aber diese Dreiecksstruktur des Wassermoleküls in Übereinstimmung mit seinen Eigenschaften? Während im symmemetrischen Modell die Verteilung der elektrischen Ladungen so ist, daß für das gesamte Molekül kein permanentes elektrisches Moment übrig bleibt, ist bei der Dreiecksstruktur ein solches vorhanden. Tatsächlich besitzt das Wassermolekül auch ein permanentes elektrisches Dipolmoment von $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Eine Bestätigung des Dreieckmodells folgt ferner aus der Analyse des Bandenspektrums des Wassers, die für dieses Molekül drei verschiedene Trägheitsmomente nachweist; dies kann nur mit einer Anordnung der Ionen in Dreieckform vereinigt werden.

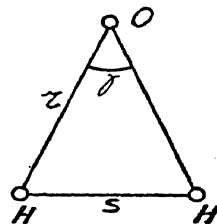
Auf Grund der aus dem Bandenspektrum berechenbaren Trägheitsmomente sind die Abstände der Ionen im Molekül bestimmbar; kennt man diese, so ist man auch in der Lage, die Molekülenergie zu berechnen, die wir dann auf anderen Wegen nachprüfen können.

Mit den drei Trägheitsmomenten:

$$A_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-40}$$
$$A_2 = 2{,}25 \cdot 10^{-40}$$
$$A_3 = 0{,}98 \cdot 10^{-40}$$

können noch zwei dreieckige Wassermodelle in Einklang gebracht werden: ein spitzwinkeliges mit $r = 1{,}03 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm, und ein stumpfwinkeliges mit $r = 1{,}01 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}55$ 10^{-8} cm, worin r den Abstand zwischen O^{--} und H^+, s den zwischen den beiden H^+ vorstellt (Fig. 24).

Fig. 24.

Auch hier ist — ähnlich wie bei den Halogenwasserstoffen — der Abstand zwischen dem Wasserstoff und dem negativen Ion außergewöhnlich klein. Ebensowenig wie wir bei jenen die Werte für die Deformierbarkeit der freien Halogenionen benutzen durften, darf beim Wasser die Deformierbarkeit des freien Sauerstoffions in die Berechnung eingesetzt werden. Die Rechnung kann daher auch hier keinen sehr sicheren Wert für μ ergeben, obwohl wir α eliminieren können, weil wir nun eine Gleichgewichtsgleichung mehr haben[1]), nämlich:

1) In dieser Elimination von α steckt aber die Annahme, daß α konstant, d. h. also keine Funktion von r ist. Es werden also die Schwierigkeiten beseitigt, sofern es sich um Eigenschaften handelt, die nur von der

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = 0 .$$

Die Gleichung für die Molekülenergie lautet:

$$\mu = + 2 \frac{2 e^2}{r} - \frac{e^2}{s} - \frac{2B}{r^5} + 2 \frac{e p_\alpha}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2} - \frac{p_\alpha^2}{2\alpha} .$$

Die einzelnen Glieder haben hier folgende Bedeutung:

$+ 2 \cdot \frac{2 e^2}{r}$: Coulomb'sche Anziehung der beiden H^+-Ionen durch das O^{--}-Ion;

$- \frac{e^2}{s}$: gegenseitige Abstoßung der beiden H^+-Ionen nach Coulomb;

$- \frac{2B}{r^5}$: Born'sche Abstoßung zwischen den H^+-Ionen und dem O^{--}-Ion;

$+ 2 \cdot \frac{e p_\alpha}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2}$: Anziehung zwischen den H^+-Ionen und dem im O^{--}-Ion erregten Dipol; dieser bildet mit der Verbindungslinie O^{--}—H^+ den Winkel $\frac{\gamma}{2}$;

$- \frac{p_\alpha^2}{2\alpha}$: die zur Erzeugung des Dipols im O^{--}-Ion nötige Energie.

Nun haben wir folgende drei Gleichgewichtsgleichungen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_\alpha} = 0; \quad \frac{\partial \mu}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial \mu}{\partial s} = 0 .$$

Die erste ergibt: $\frac{\partial \mu}{\partial p} = 0 = + \frac{2e}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2} \quad \frac{2 p_\alpha}{2 \alpha}$

$$\text{d. h. } p_\alpha = \frac{2 \alpha e}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2} ,$$

Gleichgewichtslage abhängen (z. B. Grundschwingungsquant, Dipolmoment). Dagegen kann der für μ berechnete Wert nur eine Näherung sein; denn beim allmählichen Auseinanderziehen des Moleküls in Ionen wird $\alpha_{O^{2-}}$ mit steigendem Abstand immer größer bis zum Grenzwert des freien O^{2-}-Ions, so daß man eigentlich nicht mit konstantem α rechnen dürfte. Die von Sommermeyer (vgl. S. 102) für die gasförmigen Alkalihalogenide bezüglich des Verlaufs von α angestellten Überlegungen müssen hier natürlich noch in verstärktem Maße gelten. Außerdem ist bei der Berechnung die Inhomogenität des Feldes vernachlässigt (vgl. S. 111).

so daß die Gleichung für die Molekülenergie nun lautet:

$$\mu = +\frac{4\,e^2}{r} - \frac{e^2}{s} - \frac{2\,B}{r^5} + \frac{4\,\alpha\,e^2}{r^4}\cos^2\frac{\Upsilon}{2} - \frac{4\,\alpha^2\,e^2}{2\,\alpha\,r^4}\cos^2\frac{\Upsilon}{2}$$

$$\mu = +\frac{4\,e^2}{r} - \frac{e^2}{s} - \frac{2\,B}{r^5} + \frac{2\,\alpha\,e^2}{r^4}\cos^2\frac{\Upsilon}{2}\,.$$

Für $\cos^2\frac{\Upsilon}{2}$ können wir setzen:

$$\frac{r^2 - \frac{1}{4}s^2}{r^2}\,.$$

Differenzieren wir nun nach s, so erhalten wir:

$$\frac{\partial\,\mu}{\partial\,s} = 0 = +\frac{e^2}{s^2} - \frac{4\,\alpha\,e^2 s}{4\,r^6}\,.$$

Hieraus folgt:

$$\alpha = \frac{r^6}{s^3}\,.$$

Außerdem gilt:

$$\frac{\partial\,\mu}{\partial\,r} = 0 = -\frac{4\,e^2}{r^2} + \frac{10\,B}{r^6} - \frac{8\,\alpha\,e^2}{r^5} + \frac{3\,\alpha\,e^2 s^2}{r^7}\,.$$

Aus beidem folgt:

$$\mu = +\frac{4}{5}\cdot\frac{4\,e^2}{r} - \frac{3}{5}\cdot\frac{3\,e^2}{2\,s} + \frac{1}{5}\cdot\frac{2\,r^2 e^2}{s^3}$$

$$\text{bzw. } \mu = +\,e^2\left(\frac{3.20}{r} - \frac{0.90}{s} + \frac{0.40\,r^2}{s^3}\right).$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und den Werten für r und s, die wir aus den Trägheitsmomenten kennen, können wir nun die Molekülenergie des Wassermoleküls zahlenmäßig berechnen.

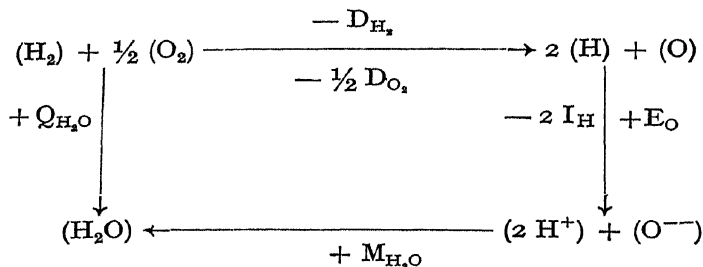
Die Molekülenergie für das spitzwinkelige Modell beträgt dann pro Grammolekül:

$$r = 1{,}03 \cdot 10^{-8}\text{ cm},\quad s = 1{,}09 \cdot 10^{-8}\text{ cm}:\quad M = \mu \cdot N = 37{,}0\text{ E.-Volt},$$

und für das stumpfwinkelige Modell:

$$r = 1{,}01 \cdot 10^{-8}\text{ cm},\quad s = 1{,}65 \cdot 10^{-8}\text{ cm}:\quad M = \mu \cdot N = 38{,}3\text{ E.-Volt}.$$

Mit Hilfe eines Kreisprozesses können wir nun wieder die Molekülenergie des Wassermoleküls aus experimentell bekannten Daten berechnen.

$$
\begin{array}{ccc}
(H_2) + \tfrac{1}{2}(O_2) & \xrightarrow[-\frac{1}{2} D_{O_2}]{-D_{H_2}} & 2(H) + (O) \\
\downarrow + Q_{H_2O} & & -2 I_H \downarrow + E_O \\
(H_2O) & \xleftarrow[+M_{H_2O}]{} & (2 H^+) + (O^{--})
\end{array}
$$

$$+ Q_{H_2O} = - D_{H_2} - 2 I_H - (\tfrac{1}{2} D_{O_2} - E_O) + M_{H_2O};$$

$$M_{H_2O} = D_{H_2} + 2 I_H + (\tfrac{1}{2} D_{O_2} - E_O) + Q_{H_2O}.$$

Hierin bedeuten:

D_{H_2} die Spaltungsenergie pro Grammolekül Wasserstoff; $D_{H_2} = 4{,}32$ E.-V.;

I_H die Ionisierungsspannung für Wasserstoff; $I_H = 13{,}54$ E.-V.

$\frac{1}{2} D_{O_2} - E_O$ die Spaltungsenergie für ein halbes Grammolekül Sauerstoff, vermindert um die Elektronenaffinität; $\frac{1}{2} D_{O_2} - E_O = \sim 10$ E.-V.;

Q_{H_2O} die Bildungswärme für Wasserdampf aus $(H_2) + \frac{1}{2}(O_2)$; $Q_{H_2O} = 2{,}5$ E.-V.

Mit Hilfe dieser Werte finden wir für die Molekülenergie des Wassermoleküls den Wert von 44 E.-Volt pro Grammolekül; in Anbetracht der erheblichen Vernachlässigungen des Ansatzes bei der Modellberechnung stimmt dieser Wert überraschend gut mit den für die beiden Modelle berechneten Werten überein.

Um nun eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Modellen treffen zu können, müssen wir noch das elektrische Dipolmoment des Moleküls $p_{ges.}$ heranziehen; wir können dies aus den Modellen berechnen, indem wir den im Sauerstoffion induzierten Dipol von dem durch die Ladungen der Ionen gegebenen Werte abziehen; wir erhalten:

$$p_{ges.} = 2 e r \cos \frac{\gamma}{2} - p_\alpha .$$

Da

$$p_\alpha = \frac{2 \alpha e}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2} \text{ ist,}$$

so gilt

$$p_{ges.} = 2 e r \left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right) \cos \frac{\gamma}{2}$$

$$p_{ges.} = 2\,e\,\sqrt{r^2 - \frac{1}{4}\,s^2\left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right)}$$

Aus

$$\alpha = \frac{r^6}{s^3}$$

folgt:

$$p_{ges.} = 2\,e\,\sqrt{r^2 - \frac{1}{4}\,s^2\left(1 - \frac{r^3}{s^3}\right)}\,.$$

Für das spitzwinkelige Modell finden wir so: $p_{ges.} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ e.s. E. und für das stumpfwinkelige: $p_{ges.} = 4{,}3 \cdot 10^{-18}$ e.s. E.

Der experimentelle Wert für das Dipolmoment des Wassers liegt, wie wir bereits sagten, bei $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ e.s. E.; das spitzwinkelige Modell gibt also das elektrische Moment besser wieder als das stumpfwinkelige. Die numerische Abweichung von $p_{ges.}$ von dem experimentell gefundenen Wert liegt innerhalb der Genauigkeit der Rechnung. So haben wir ja u. a. bei der Berechnung das polarisierende Feld als homogen angenommen; würden wir die Inhomogenität des Feldes berücksichtigen, so würde das Gesamtdipolmoment etwas größer werden[1]).

§ 21. Andere Molekülmodelle.

In der Reihe der Wasserstoffverbindungen kommen wir weiterhin zum Ammoniak. Wie wir bereits im § 6 sahen, haben wir allen Grund zu der Annahme, daß dieses Molekül aus einem negativen Stickstoffion und drei positiven Wasserstoffionen aufgebaut ist. Das negative Stickstoffion wird auch hier wieder stark polarisiert werden; so entsteht ebenso wie beim Wasser die Möglichkeit, daß die Wasserstoffionen aufeinander zu bewegt werden, bis sich ihre gegenseitigen Abstoßungskräfte mit den durch den Dipol hervorgerufenen Kräften im Gleichgewicht befinden. Es resultiert eine dreiseitige Pyramide, in der die drei Wasserstoffionen ein gleichseitiges Dreieck bilden, während das Stickstoffion auf der im Schwerpunkt des Dreiecks errichteten Senkrechten liegt (Fig. 25).

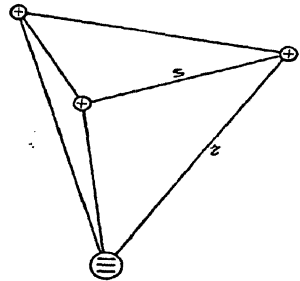



Fig. 25.

Ein derartiges Modell muß wieder ein permanentes elektrisches Moment und zwei verschiedene Trägheitsmomente besitzen, was auch mit der Erfahrung in Einklang steht.

1) Auch für die Berechnung von M dürfte die Vernachlässigung der Inhomogenität des Feldes eine noch größere Rolle spielen als die Annahme eines von r unabhängigen α-Wertes (vgl. Anm. 1, S. 107).

Mit den beiden Trägheitsmomenten: $1{,}5 \cdot 10^{-40}$ und $2{,}7 \cdot 10^{-40}$ sind, ebenso wie beim Wasser, wieder zwei Modelle vereinbar:

1). eine spitzwinkelige Form: $r = 0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm und $s = 0{,}95 \cdot 10^{-8}$ cm;

2). eine stumpfwinkelige Form: $r = 0{,}93 \cdot 10^{-8}$ cm und $s = 1{,}27 \cdot 10^{-8}$ cm, wobei r und s eine analoge Bedeutung haben wie beim Wasser. Die Berechnung erfolgt in ganz entsprechender Weise.

Man erhält folgende Zahlenwerte für die Molekülenergie:

für das spitzwinkelige Modell: $M = 78$ E.-Volt,
für das stumpfwinkelige Modell: $M = 84$ E.-Volt,
während ein Kreisprozeß: $M = \sim 80$ E.-Volt ergibt.

Auch hier müssen wir das permanente elektrische Moment heranziehen, um zwischen den beiden möglichen Modellen zu unterscheiden.

Die modellmäßige Berechnung ergibt für die spitze Form:

$$p_{\text{ges.}} = 1{,}15 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.};$$

für die stumpfe Form:

$$p_{\text{ges.}} = 7{,}6 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Da der experimentell gefundene Wert $1{,}5 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. beträgt, müssen wir auch hier dem spitzwinkeligen Modell den Vorzug geben.

Würde man nun auch bei der folgenden Wasserstoffverbindung, dem Methan, ein vierfach negativ geladenes Kohlenstoffion und vier positive Wasserstoffionen annehmen, so würde auch hier wieder ein stark polarisierbares Zentralion vorliegen. Guillemin[1]) kam auch wirklich auf Grund dieser Annahme zu dem Schluß, daß die vier Wasserstoffionen ein Quadrat bilden und daß das Kohlenstoffion auf der in der Mitte dieses Quadrats errichteten Senkrechten liegt. Dieses Modell, das also tetragonale Symmetrie besitzt, ist in der Tat eins der Modelle, die auftreten können, wenn bei einem Molekül XY_4 das X-Ion stark polarisierbar ist; wir kommen S. 117 noch auf diese Frage zurück.

Nach § 6 liegt aber Grund zu der Annahme vor, daß das CH_4-Molekül aus einem vierwertig positiv geladenen Kohlenstoffion und vier negativ geladenen Wasserstoffionen aufgebaut ist. Das Kohlenstoffion ist dann praktisch als nicht polarisierbar anzunehmen (vgl. § 18), während nun gerade die Wasserstoffionen polarisierbar werden. Die Polarisation der Außenionen hat aber, wie wir bereits früher sagten, nur Einfluß auf die Molekülenergie, dagegen nicht auf die Gestalt. Für Methan und ebenso für die Moleküle CF_4, CCl_4, CBr_4, CJ_4,

1) V. Guillemin, Ann. Physik (4) 81, 173 (1926).

SiH_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, GeH_4, $SnCl_4$ usw. müssen wir demnach Modelle erwarten, bei denen die vier Außenionen vollkommen symmetrisch um das Zentralion angeordnet sind. Dieser Bedingung genügen noch zwei Modelle, nämlich eins, bei dem die vier Außenelektronen quadratisch um das Zentralion angeordnet sind, und ein zweites, bei dem sie ein reguläres Tetraeder bilden. Nun kann man aber leicht zeigen, daß von diesen zwei Anordnungen nur die letztere stabil ist, während das ebene Modell immer labil ist[1]). Wir denken uns das Quadrat so von einer Kugel umhüllt, daß die vier Y-Ionen auf einem größten Kreis liegen; sodann lassen wir zwei einander gegenüber liegende Y-Ionen sich längs eines größten Kreises um einen bestimmten Winkel ψ nach oben und die beiden anderen Y-Ionen um den gleichen Winkel nach unten bewegen (Fig. 26). Wird $\cos\psi = \frac{1}{3}\sqrt{6}$, so haben wir das reguläre Tetraeder erhalten. Bei einem beliebigen Wert von ψ haben wir zwei Arten von Abständen zwischen den Y-Ionen, nämlich zwei mit der Länge $s_1 = 2\,r \cdot \cos\psi$ und vier mit der Länge $s_2 = r\sqrt{2\,(1 + \sin^2\psi)}$.

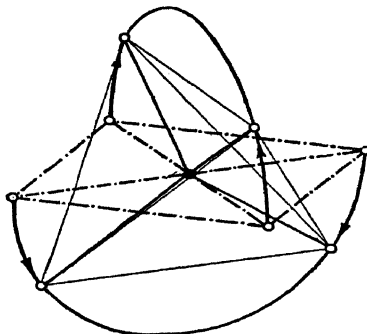



Fig. 26.

Die potentielle Energie φ ($= -\mu$, vgl. S. 50) eines derartigen Modells ist dann für einen beliebigen Winkel ψ gleich:

$$\varphi : \quad -4\frac{4\,e^2}{r} + 4\frac{\smile}{s_2} + 2\frac{\smile}{s_1} + 4\frac{B_1}{r^{n_1}} + 4\frac{B_2}{s_2^{\,n_2}} + 2\frac{B_2}{s_1^{\,n_2}}$$

Hierbei sind B_1 und n_1 Koeffizient und Exponent des Born'schen Abstoßungspotentials zwischen X- und Y-Ion, B_2 und n_2 dieselben Größen für die Abstoßung zwischen zwei Y-Ionen.

Wir wollen zunächst feststellen, bei welchem Winkel Gleichgewicht vorhanden ist; dies ist der Fall, wenn:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\psi} = 0 \text{ ist.}$$

---

1) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Physica 7, 354 (1927). In ganz roher Form haben wir diesen Nachweis schon S. 25 geführt; wir geben ihn hier absichtlich etwas ausführlicher, um an einem Beispiel zu zeigen, wie eine solche Stabilitätsbetrachtung unter Berücksichtigung der Abstoßungskräfte aussieht.

Dies ergibt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \psi} = -4\sqrt{2}\,\frac{e^2 r}{s_2^{\,2}}\,\frac{\cos\psi \sin\psi}{\sqrt{1+\sin^2\psi}} + 4\,\frac{e^2 r}{s_1^{\,2}}\sin\psi -$$

$$4\sqrt{2}\,\frac{n_2 B_2 r}{s_2^{\,n_2+1}}\,\frac{\cos\psi \sin\psi}{\sqrt{1+\sin^2\psi}} + 4\,\frac{n_2 B_2 r}{s_1^{\,n_2+1}}\sin\psi = 0\,.$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist: $\sin\psi = 0$, d. h. das ebene Modell stellt in der Tat einen Gleichgewichtszustand vor.

Dieser Gleichgewichtszustand wäre aber nur dann stabil, wenn:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \psi^2} > 0$$

wäre. Diese zweite Bedingung würde für $\sin\psi = 0$ fordern:

$$\frac{e^2}{r}\left(-2\sqrt{2}+1\right) - \frac{n_2 B_2}{r^{n_2}}\left(\frac{4}{(\sqrt{2})^{n_2}} - \frac{2}{2^{n_2}}\right) > 0\,.$$

Da die erste Klammer < 0, die zweite für alle n-Werte > 0 ist, kann diese Bedingung unter keinen Umständen erfüllt sein; die ebene Anordnung stellt also kein stabiles Gleichgewicht dar.

Nun haben wir allerdings noch die Polarisation der Y-Ionen vernachlässigt; ihre Berücksichtigung würde noch eine Anzahl von Gliedern für die Gleichung für $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \psi^2}$ liefern, die aber für jeden Wert von α (Polarisierbarkeit) negativ sind. Infolgedessen ist dieses ebene Modell unter allen Umständen labil.

Diese Berechnungen gelten natürlich nur für freie Moleküle; es ist hiermit jedoch nicht gesagt, daß nicht beispielsweise in Kristallgittern, bei denen noch die Wirkung der Gitternachbarn eine Rolle spielt, die Verbindung XY_4 doch in einer ebenen Form vorkommen kann[1]).

Da für ein freies Molekül dieser eine Gleichgewichtszustand, die ebene Fläche, immer labil ist, so muß eine andere Lösung der Gleichung für $\frac{\partial \varphi}{\partial \psi} = 0$ stabil sein; es muß außer dem durch das Maximum von φ bei $\psi = 0^0$ charakterisierten labilen Gleichgewicht noch ein stabiles Gleichgewicht, d. h. ein Minimum von φ geben, das bei einem Winkel ψ zwischen 0^0 und 90^0 liegt; denn für $\psi = 90^0$ wird $\varphi = +\infty$. Diese zweite Lösung

1) Für einzelne $[X(CN)_4]$-Ionen ist z. B. — wie Werner vorausgesagt hatte! — quadratische Anordnung röntgenographisch nachgewiesen; die Tedraederanordnung kommt aber auch oft vor (vgl. dazu § 32).

der genannten Gleichung ergibt, wie wir nicht im einzelnen zeigen wollen, $\cos\psi = \frac{1}{3}\sqrt{6}$; dieser Wert entspricht dem regulären Tetraeder.

Die betrachteten Moleküle werden also tetraedrischen Bau haben, eine Anordnung, die aus der Stereochemie der organischen Verbindungen wohl bekannt ist.

Für die Molekülenergie derartiger tetraedrischer Molekülmodelle erhält man folgenden Ausdruck, der ebenso abzuleiten ist, wie wir es für binäre Moleküle S. 99 dargelegt haben:

$$\mu = + \frac{e^2}{r}\left\{\frac{n-1}{n}\left(b + \frac{b^2}{4c}\right) - \frac{3b^2r^3}{2nc^2\alpha}\right\}.$$

Hierin bedeuten: r den Abstand zwischen Zentral- und Außenion, n den Exponenten der Born'schen Abstoßung, α die Polarisierbarkeit der Außenionen (die wieder als kleiner als die des freien Ions, aber als konstant angenommen ist); b und c sind gegeben durch:

$$b = 16 - 3/2\sqrt{6} \quad \text{und } c = 9/16\sqrt{6} + \frac{2r^3}{\alpha}.$$

Derartige Berechnungen sind von van Arkel und de Boer[1]) durchgeführt worden. Dabei war für Methan r, d. h. der Abstand zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, aus dem Trägheitsmoment bekannt; er beträgt $1{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm. Für die Kohlenstoff- und Siliciumhalogenverbindungen wurden die für die numerische Berechnung nötigen Werte für r aus Ionenradien, Refraktionsdaten und Molekularräumen abgeschätzt. Ferner bestimmte man die Polarisierbarkeiten aus den Refraktionsdaten der Halogenionen in den Kohlenstoff- bzw. den Siliciumverbindungen; n setzte man stets gleich 9. Die so berechneten Dissoziationsenergien konnten 1926, als diese Berechnungen durchgeführt wurden, nur bei den Siliciumhalogeniden mit Hilfe von Kreisprozessen kontrolliert werden. Die folgende Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung besser ist, als man erwarten konnte[2]).

1) J. H. de Boer u. A. E. van Arkel, Z. Physik 41, 27 (1927). Eine erste Berechnung von $SiCl_4$ stammt von Joos; dieser ermittelte r aus den Gleichgewichtsbedingungen und erhielt einen erheblich zu kleinen r-Wert.

2) Inzwischen sind für die Tetrachloride die r-Werte gemessen worden; (vgl. S. 55, Anm. 2) darnach sind die damals abgeschätzten r-Werte, die den $M_{ber.}$-Werten zu Grunde liegen, etwas zu klein; die $M_{ber.}$-Werte müssen also, wie es ja auch tatsächlich der Fall ist, etwas zu groß sein; eine nähere Diskussion siehe bei W. Klemm, Z. physik. Chemie B 12, 1 (1931).

Tabelle 20.

	M aus Kreisprozeß	M berechnet
SiH_4	114 E.-Volt	116 E.-Volt
SiF_4	102 ,,	104 ,,
$SiCl_4$	97 ,,	101 ,,
$SiBr_4$	95 ,,	99,5 ,,
SiJ_4	92 ,,	97 ,,

Für das Kohlenstoffatom war damals die gesamte Ionisierungsenergie noch nicht bekannt; man konnte sie nun aber umgekehrt aus den berechneten Molekülenergien der Tetrahalogenide mittels des Born'schen Kreisprozesses bestimmen. Man erhielt so für die Energie, die nötig ist, um aus dem Kohlenstoffatom vier Elektronen zu entfernen, 150 E.-Volt; experimentell sind inzwischen 146 E.-Volt gefunden worden, was sehr gut mit diesem Wert übereinstimmt. Die berechnete Dissoziationsenergie für Methan ist etwas zu hoch, 181 statt 169 E.-Volt; dies dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, daß die Polarisation der Wasserstoffionen wegen des kleinen Abstandes, bis zu dem das Kohlenstoffion und die Wasserstoffionen einander genähert sind ($1{,}14 \cdot 10^{-8}$cm), besonders stark ist, so daß es hier besonders bedenklich ist, α_{H^-} in die Rechnung als eine Konstante einzuführen. Die Polarisation der negativen Wasserstoffionen dürfte hier so weit gehen, daß man die beiden Elektronen des negativen Wasserstoffs auch als gleichzeitig zum Kohlenstoffion gehörig auffassen kann; bei starker Polarisation wird demnach die Ionenbindung schließlich in Atombindung übergehen; vgl. Näheres im § 50.

Die symmetrische Anordnung hat beim Methan zur Folge, daß im Gegensatz zum Wasser und Ammoniak das Molekül keinen elektrischen Dipol besitzt. Dagegen sollte ein tetragonales Modell, wie es Guillemin beschreibt, ein Dipolmoment besitzen, es sei denn, daß gerade zufällig der durch die Ladungen verursachte Dipol durch den im Kohlenstoffion erregten Dipol aufgehoben würde. In Wirklichkeit hat das Methan kein Dipolmoment, was wieder für die regulär-tetraedrische Anordnung und damit für einen Aufbau aus einem positiven Kohlenstoffion und negativen Wasserstoffionen spricht. Natürlich haben die Moleküle CF_4, CCl_4, $SiCl_4$ usw. ebenfalls kein elektrisches Dipolmoment.

Die gemischten Halogenverbindungen und die Wasserstoff-Halogenverbindungen von Kohlenstoff und Silicium sind aber schon weniger symmetrisch aufgebaut. Da in diesen Molekülen die vier Substituenten nicht mehr in einem regulären Tetraeder angeordnet sind, muß man hier einen Dipol erwarten; denn einmal ist die Anordnung der Ladun-

gen unsymmetrisch, und außerdem sind die in den Außenionen erregten Dipole nicht mehr wie beim Methan und Tetrachlorkohlenstoff genau auf das Zentral-Kohlenstoffion hin gerichtet. In der Tat haben nun die Wasserstoff-Halogen-Verbindungen wirklich elektrische Dipolmomente, die der Größenordnung nach mit den aus Modellberechnungen gefundenen Werten übereinstimmen (vgl. auch § 26)[1]).

Das Methan ist, wie wir sahen, höchstwahrscheinlich nicht aus einem negativen Kohlenstoff-Ion und positiven H-Ionen aufgebaut. Wir werden uns fragen, ob es nicht irgendein Molekül gibt, das aus einem negativen, polarisierbaren Zentralion und vier positiven Wasserstoffionen besteht. Einen derartigen Aufbau sollte man beim Ammonium-Ion erwarten, das man sich aus einem dreifach negativ geladenen Stickstoffion und vier positiven Wasserstoffionen aufgebaut denken kann.

Die Berechnung eines solchen Modells ist auch versucht worden[2]); es zeigt sich dabei, daß man folgende geometrische Möglichkeiten zu berücksichtigen hat:

a) das Quadrat;

b) das Tetraeder;

c) die durch Polarisation aus dem Quadrat entstehende tetragonale Pyramide;

d) zwei trigonale Modelle, die aus dem Tetraeder entstehen, indem sich der Winkel Θ zwischen den Verbindungslinien der Außenionen mit dem Zentralion ändert; er kann α) größer, β) kleiner werden als im Tetraeder.

Diskutiert man diese Möglichkeiten im einzelnen durch, so ergibt

1) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Z. Physik 41, 38 (1927). A. Eucken (Lehrbuch der Chemischen Physik, 1930, S. 900) weist unsere Auffassung, daß der Wasserstoff im Methan usw. negativ sei, zurück, „da die Gesamtheit der für die Dipolmomente erhaltenen Ergebnisse unbedingt verlangt, dem H-Atom gegenüber dem C-Atom einen positiven Ladungsüberschuß zuzuschreiben“ und begründet dies gerade am Methylchlorid. Für die Halogen-Kohlenwasserstoffe haben wir aber Werte erhalten, die doch ziemlich gut mit der Erfahrung übereinstimmen, $0{,}8 \cdot 10^{-18}$ für $CHCl_3$, $0{,}9_5 \cdot 10^{-18}$ für CH_3Cl; experimentell gefunden sind 0,95 bzw. $1{,}97 \cdot 10^{-18}$. Da in den Rechnungen verschiedene Vernachlässigungen enthalten sind, die besonders beim CH_3Cl stark ins Gewicht fallen, kann man eine bessere Übereinstimmung nicht erwarten. Die Aufteilung der Dipolmomente in konstante Werte pro Radikal und die Annahme „angenähert konstanter“ Valenzwinkel bei Eucken scheint uns auch nur für die erste Näherung berechtigt zu sein (vgl. auch § 51).

2) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Physika 7, 354 (1927).

sich, daß bei kleiner Polarisierbarkeit[1]) des Zentralions das Tetraeder stabil ist, bei größeren Werten von α dagegen die tetragonale Pyramide.

Bei den unter d) genannten Modellen kann außerdem noch der Abstand eines H^+-Ions vom Zentralion von dem der andern verschieden sein; dadurch wird die Molekülenergie erhöht und nähert sich der der tetragonalen Pyramide.

Als mögliche, stabile Modelle erhält man dann für NH_4^+ entweder eine tetragonale Pyramide (Fig. 27a) mit $r = 0{,}895 \cdot 10^{-8}$ cm, $s = 0{,}701 \cdot 10^{-8}$ oder aber ein trigonales Modell (Fig. 27b), worin $r_1 = 0{,}88 \cdot 10^{-8}$ cm, $r_2 = 0{,}975 \cdot 10^{-8}$ cm, der Winkel $\Theta = 44^0$ ist.

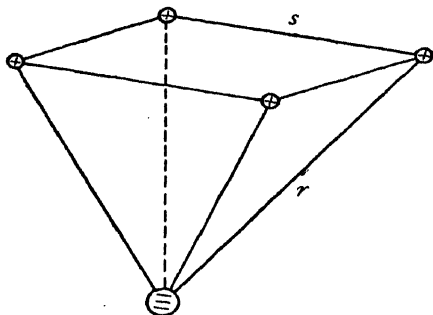
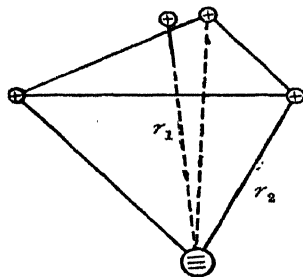



Fig. 27a. Fig. 27b.

Die Molekülenergie dieser Modelle beträgt 87 bzw. 86,3 E.-Volt. Es ergibt sich also — da wir für das NH_3-Modell rechnerisch 78 E.-Volt gefunden haben — für die Reaktion $(NH_3) + (H^+) = (NH_4^+) + 9$ E.-Volt, während man aus Kreisprozessen 9,1 E.-Volt abgeleitet hat.

Trotz dieser guten Übereinstimmung kann das Ergebnis der Rechnung nicht als gesichert gelten; denn es besteht vorläufig keine Aussicht, Dipolmoment oder Trägheitsmoment eines einzelnen NH_4^+-Ions zu messen. Vom Standpunkt des Chemikers wird man außerdem einige Argumente gegen eine so stark unsymmetrische Form des NH_4^+-Ions anführen können. Es wird daher der Zukunft überlassen bleiben müssen, ob die weitere Entwicklung die Möglichkeit bieten wird, das NH_4^+-Ion noch zuverlässiger zu berechnen und das Ergebnis auf Grund experimenteller Daten zu prüfen. Wir wollten aber hier doch kurz darauf hinweisen, zu welchen Konsequenzen eine elektrostatische Betrachtungsweise führt.

1) Streng genommen spielt der Ausdruck $\frac{\alpha}{r^3}$ die entscheidende Rolle.

Kapitel VI.

Polarisation und Kristallstruktur.

§ 22. Schichten- und Molekülgitter.

Die Polarisierbarkeit bestimmt nicht nur die Form der freien Moleküle — bei großer Polarisierbarkeit des negativen Ions entsteht ja ein asymmetrisches Molekülmodell —, sondern auch die Struktur des Kristallgitters.

Um dies zu erkennen, betrachten wir zuerst den allereinfachsten Verbindungstyp, die binäre Verbindung XY.

Lassen wir XY-Moleküle zu einem Koordinationsgitter zusammentreten, so ist die rein elektrostatische[1]) Energie in den freien Molekülen pro Grammolekül nach § 12 angenähert gleich $\frac{n-1}{n} \cdot N \cdot \frac{e^2}{r}$, wobei r den Abstand zwischen Anion und Kation darstellt. Da dieser Abstand bei der Kondensation zum Koordinationsgitter sich nicht sehr wesentlich ändert, so würde die Gitterenergie des entsprechenden Koordinationsgitters angenähert $\frac{n-1}{n} AN \frac{e^2}{r}$ sein. Der Wert von A kann, wie wir S. 56 besprochen haben, je nach dem Gittertypus noch etwas variieren und Werte zwischen 1,763 und 1,639 annehmen. Bei der Kondensation von XY-Molekülen zu einem Koordinationsgitter gewinnen wir also ungefähr $\frac{n-1}{n}(A-1) N \frac{e^2}{r}$ an Energie.

Im Koordinationsgitter verschwinden aber die in den Anionen der freien Moleküle vorhandenen Dipole; beim Kondensationsprozeß müssen wir also die durch diese Polarisation gewonnene Energie, die pro Grammolekül von der Größenordnung: $\frac{N e^2 \alpha}{2 r^4}$ (vgl. § 16) ist, zuführen, so daß also bei der Kondensation der freien Moleküle zu einem

1) Der Ausdruck „rein elektrostatisch" soll hier und im folgenden stets bedeuten: ohne Berücksichtigung der Polarisationsenergie.

Koordinationsgitter insgesamt angenähert folgende Energie S frei wird:

$$S = N \frac{e^2}{r} \left\{ \frac{n - 1}{n} (A - 1) - \frac{\alpha}{2 r^3} \right\}.$$

Dieser Ausdruck stellt also die Sublimationswärme S dar. Die Formel zeigt, daß S mit steigendem α und fallendem r immer kleiner wird. In Wirklichkeit ist der für S gegebene Ausdruck noch zu groß, weil der Abstand zwischen den Ionen infolge der Polarisation in den freien Molekülen kleiner ist, als er es im Koordinationsgitter sein würde. Bei großer Polarisierbarkeit und kleinem r, also z. B. bei den Halogenwasserstoffen, wird S sogar negativ. Kondensation zum Koordinationsgitter kann hier nicht eintreten. Da wir aber doch auch bei diesen Verbindungen Kondensation wahrnehmen, muß eine ganz andere Klasse von Gittern vorliegen[1]).

Bei einer Verbindung des Typs XY können wir ein Koordinationsgitter in einer ebenen Fläche schematisch durch Fig. 28 dar-

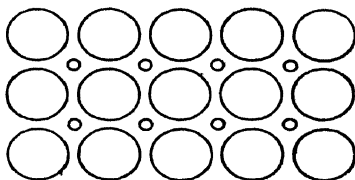



Fig. 28.

stellen. Wie die Figur zeigt, besteht das Wesentliche eines Koordinationsgitters darin, daß jedes Ion symmetrisch von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist; einseitige Polarisation wie im Gasmolekül kann infolgedessen nicht stattfinden.

Die Moleküle können sich aber auch so vereinigen, daß die Polarisation in den Halogenionen nicht aufgehoben wird. Fig. 29 gibt ein schematisches Bild eines derartigen Gitters; hier sind die Ionen nicht von entgegengesetzt geladenen symmetrisch umgeben; in den Halogenionen bleibt also die im freien Molekül vorhandene einseitige Polarisation nach der Kondensation bestehen.

Bei der Kondensation zu einem solchen Gitter wird nur wenig elektrostatische Energie gewonnen; denn in der nächsten Umgebung der Wasserstoffionen kommen ja sowohl entgegengesetzt als auch

1) F. Hund, Z. Physik 34, 833 (1925).

gleichnamig geladene Ionen vor. Es wird also auch nur wenig Energie nötig sein, um dieses Gitter wieder in Moleküle zu zerlegen.

Das in Fig. 29 dargestellte Gitter hat alle Kennzeichen eines Molekülgitters. Im Gegensatz zum Koordinationsgitter können wir hier direkt angeben, zu welchem Molekül irgendein beliebiges Ion gehört.

Die elektrischen Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen sind bei diesem Gitter sehr gering; die Dipole der einzelnen Moleküle würden sich bei dem gegebenen Schema teils anziehen, teils abstoßen; die von diesen Dipolen herrührenden Kräfte werden also verhältnismäßig gering sein. Infolgedessen wird sich dieses Gitter ähnlich wie das einer um-

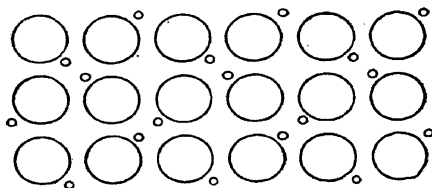



Fig. 29.

hüllten Verbindung (z. B. SnJ_4) verhalten, bei dem ebenfalls nur eine geringe Anziehung zwischen den Molekülen besteht (vgl. § 11); die hier wirksamen Kräfte stehen, wie wir S. 140 ff. näher besprechen werden, mit der Polarisierbarkeit in engem Zusammenhange.

Starke Polarisation eines (meist des negativen) oder beider Ionen verursacht also hohe Dampfspannung, wirkt demnach ähnlich wie die früher besprochene Umhüllung des Zentralions; in vielen Fällen ist gar nicht festzustellen, welchem von beiden Faktoren der wesentlichste Einfluß zuzuschreiben ist.

Den Einfluß der Polarisierbarkeit auf die Flüchtigkeit werden wir im folgenden Paragraphen ausführlich besprechen; an dieser Stelle wollen wir nur den Einfluß auf die Kristallstruktur behandeln.

Bei Verbindungen XY mit unzweifelhafter Ionenbindung ist ein Molekülgitter nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist aber äußerst wahrscheinlich, daß die Halogenwasserstoffe Molekülgitter bilden; aus der Röntgenanalyse[1]) können wir dies nicht mit Sicherheit ableiten; denn sie sagt uns nichts über die Lage der Wasserstoffionen, weil

1) Diese ist für HCl durchgeführt; vgl. F. Simon u. Cl. von Simson, Z. Phys. 21, 168 (1924); 25, 160 (1924).

diese die Röntgenstrahlen kaum oder gar nicht reflektieren. Wohl aber weist das sehr große Molekularvolumen des festen HCl (24,6 gegenüber 19,9 beim LiCl) und vor allem seine große Flüchtigkeit sehr deutlich auf ein Molekülgitter hin; denn ein sehr großes Volumen läßt immer darauf schließen, daß zwischen den Molekülen nur schwache Anziehungskräfte wirksam sind, so daß das Gleichgewicht mit den abstoßenden Kräften bei einem relativ großen Abstand zwischen den Molekülen erreicht wird.

Viel bessere Beispiele für den Übergang eines Koordinationsgitters in einen anderen, weniger symmetrischen Typ und die damit untrennbar verbundene Zunahme der Flüchtigkeit und Vergrößerung des Molekularvolumens kennen wir bei Verbindungen des Typus XY_2.

Bei den Difluoriden werden wir wegen der kleinen Polarisierbarkeit des Fluorions in der Regel noch Koordinationsgitter erwarten; die Dijodide dagegen werden wegen der starken Polarisierbarkeit des Jodions insbesondere dann, wenn das Kation klein ist, Gitter bilden, in denen die Polarisierbarkeit der Jodionen nicht aufgehoben ist und diese nicht mehr symmetrisch durch Kationen umgeben sind. In der Tat bildet CdF_2 noch ein Koordinationsgitter (CaF_2-Typus), CdJ_2 aber nicht mehr. Allerdings tritt hier noch nicht gleich das Molekülgitter auf, sondern noch eine andere Klasse von Gittern, die ein Mittelding zwischen Koordinations- und Molekülgitter darstellt.

Der wichtigste Typus dieser Klasse ist der Cadmiumjodid-Typus; seine Elementarzelle ist in Fig. 30 wiedergegeben. Man erkennt unmittelbar den charakteristischen Unterschied gegenüber einem Koordinationsgitter; die Jodionen (Kreise) sind tatsächlich nicht symmetrisch von Cadmiumionen umgeben.

Man sieht jedoch ohne weiteres, daß dieses Gitter, der Cadmiumjodid-Typus, noch kein echtes Molekülgitter ist. Denn um jedes Cadmium-Ion liegen ja symmetrisch sechs Jodionen gegenüber zwei im Einzelmolekül; dies gleicht ganz einem Koordinationsgitter und zeigt das Bestreben, den rein elektrostatischen Energieinhalt so klein wie möglich zu halten; würde jedes Cadmiumion nur von zwei Jodionen — d. h. also nicht völlig symmetrisch — umgeben sein, so würde die Energie des Systems zunehmen, weil die Polarisierbarkeit der Cadmiumionen zu gering ist, als daß die Polarisationsenergie den für eine unsymmetrische Lage der Jodionen erforderlichen Energieaufwand kompensieren könnte.

Die Anordnung der Cadmiumionen um die Jodionen wird dagegen von der Polarisationsenergie beherrscht und ist mithin nicht symmetrisch.

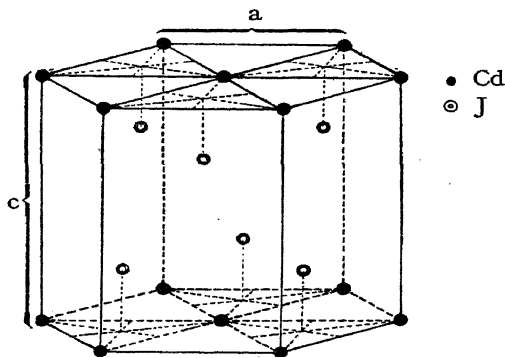



Fig. 30.
CdJ_2-Typus.
$Ni(OH)_2$ (a = 3,0$_7$; c = 4,60$_5$) $Mg(OH)_2$ (3,1$_2$; 4,7$_3$) $Mn(OH)_2$ (3,3$_4$; 4,6$_8$) TiS_2 (3,40; 5,69) $Ca(OH)_2$ (3,58; 5,03) $TiSe_2$ (3,53; 6,00) SnS_2 (3,6$_2$; 5,8$_5$) $TiTe_2$ (3,79; 6,45) CdJ_2 (4,2$_4$; 6,8$_4$) PbJ_2 (4,59; 6,86).

Das Cadmiumjodidgitter können wir uns so aufgebaut denken, daß in der Richtung der hexagonalen Achse eine Anzahl von Paketen aufeinander gestapelt sind; jedes von diesen besteht aus einer Schicht Cadmiumionen, die auf beiden Seiten von einer Schicht Jodionen umgeben ist. In Richtung der hexagonalen Achse folgen also aufeinander: eine Schicht Cadmiumionen, dann zwei Schichten Jodionen, dann wieder eine Schicht Cadmiumionen usw. Dabei ist der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Jodschichten ungefähr doppelt so groß wie der Abstand von einer Cadmium- zu einer Jodschicht.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß zwischen zwei Jodionenschichten ein großer Abstand verbleibt; denn die beiden Jodschichten stoßen einander ab, und es ist auf den ersten Blick gar nicht zu erkennen, ob als Gesamtwirkung aller Ladungen aufeinander überhaupt eine Anziehung der Pakete übrigbleibt. Wir werden S. 124 sehen, daß tatsächlich eine Anziehung resultiert, aber diese ist nur sehr gering. Der Kristall wird daher in der Flächenrichtung zwischen zwei Paketen sehr leicht spaltbar sein. Zwischen den Paketen, d. h. in einer Kristallrichtung, haben wir ganz dieselbe Bindungsart wie bei Molekülgittern zwischen den Einzelmolekülen; innerhalb der Pakete, d. h. in den beiden anderen Richtungen, herrschen dagegen ähnliche Verhältnisse wie im Koordinationsgitter, so daß wir jedes Paket für sich auch als ein zweidimensionales Koordinationsgitter auffassen können.

Wegen dieser eigenartigen Struktur des Cadmiumjodid-Typus hat Hund[1]) hierfür und für verwandte Gittertypen die Bezeichnung „Schichtengitter“ eingeführt.

Auch ohne Röntgenanalyse können wir meistens schon angeben, ob eine bestimmte Verbindung als Schichten- oder Koordinationsgitter kristallisiert; denn die große Spaltbarkeit des Schichtengitters hat zur Folge, daß der Kristall bereits bei ganz schwachem Druck in eine Anzahl dünner Plättchen auseinanderfällt. Zerreibt man ein wenig hiervon zwischen den Fingern, so legen sich die Plättchen flach auf die Haut und rufen hierdurch einen eigenartig fettigen, talkartigen Eindruck hervor.

Schichtengitter kennen wir auch bei Verbindungen, deren Anion doppelt geladen ist; so kristallisieren die Verbindungen ZrS_2, $ZrSe_2$ beide nach dem Cadmiumjodid-Typus. Vom Zirkonoxyd ist noch eine Modifikation mit Calciumfluoridstruktur bekannt[2]); beim Sulfid und Selenid führt die größere Polarisierbarkeit der Anionen jedoch zum Cadmiumjodidtypus.

Nun wird man sich die Frage stellen, wieso beim Cadmiumjodid-Typus zwischen zwei Paketen eine Anziehung übrig bleibt, da doch zwischen zwei Jodlagen Abstoßung herrschen sollte.

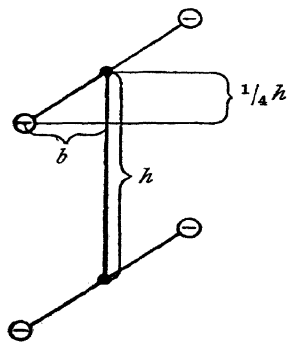



Fig. 31.

Die genaue Berechnung der potentiellen Energie zweier Pakete ist sehr kompliziert; wir können aber plausibel machen, daß die Pakete als Ganzes einander anziehen werden, indem wir zeigen, daß zwei gegenüber liegende Moleküle, von denen jedes zu einem Paket gehört, sich in einer ihrer wirklichen Lage im Kristall entsprechenden Stellung anziehen.

Ein solches Molekülpaar ist in Fig. 31 dargestellt: b bedeutet hier den auf die Basis projizierten Abstand von einem Cadmiumion bis zum nächsten Jodion. Setzen wir die Basiskante der Elementarzelle gleich a, dann ist $b = \frac{1}{3} a \sqrt{3}$. Ferner ist h beim Cadmiumjodid-Typus gleich 1,6 a.

1) F. Hund, Z. Physik 34, 833 (1925).

2) Allerdings scheint diese Struktur nur dann stabil zu sein, wenn etwas MgO beigemengt ist; vgl. W. M. Cohn u. S. Tolksdorf, Z. phys. Chem. B 8, 331 (1930).

Berücksichtigt man nur die Wirkung der Ladungen aufeinander, so ist die bei der Annäherung der beiden Moleküle aus dem Unendlichen freiwerdende Energie $-\varphi$

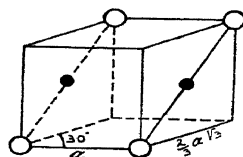
$$-\varphi = e^2 \left[-\frac{1}{h} + \frac{2}{\sqrt{\frac{9}{16}h^2 + b^2}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{16}h^2 + 4b^2}} + \frac{2}{\sqrt{\frac{25}{16}h^2 + b^2}} - \frac{4}{h} \right.$$

$$\left. + \frac{2}{\sqrt{\frac{9}{16}h^2 + b^2}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{36}{16}h^2 + 4b^2}} + \frac{2}{\sqrt{\frac{25}{16}h^2 + b^2}} - \frac{1}{h} \right]$$

$$= \frac{0.14\,e^2}{h} = \frac{0.0875\,e^2}{a}.$$

In der Tat bleibt also eine schwache Anziehung übrig. Dazu kommt noch die Wirkung der Dipole auf die Ladungen und die der Dipole aufeinander; diese Glieder sind jedoch kleiner als die Coulombschen, so daß sie das Vorzeichen des Ausdrucks nicht verändern können. Ferner spielen natürlich auch hier dieselben Kräfte eine Rolle, die zwischen den Einzelmolekülen eines Molekülsgitters wirksam sind und die, wie wir S. 121 bereits andeuteten, mit der Polarisierbarkeit in engem Zusammenhange stehen; näheres vgl. S. 140.

Fig. 32.

Wir wollen nun den Aufbau der Pakete selbst näher betrachten. Wir können uns vorstellen, daß bei der Kondensation von CdJ_2-Dampf die Moleküle sich zunächst zu einzelnen, getrennten Paketen kondensieren. Bei diesem Vorgang wird ein wesentlicher Betrag an elektrostatischer Energie gewonnen, ohne daß die Polarisation verschwindet. Die Stellung zweier Moleküle in den Paketen wird durch Fig. 32 wiedergegeben. Der von der Wirkung zwischen den Ladungen der Ionen herrührende Energiegewinn bei der Bildung eines Doppelmoleküls beträgt $0{,}79\frac{e^2}{a}$ [1]).

1) Zum Vergleich sei angeführt, daß bei der Vereinigung von CaF_2-Molekülen zum Gitter unter der Annahme, daß der Abstand sich nicht ändert, an „rein elektrostatischer" Energie $\frac{e^2}{r}(5{,}04-3{,}5) = \frac{e^2}{r} \cdot 1{,}54$ gewonnen wird.

Die Gesamtgitterenergie können wir demnach für das Cadmiumjodid aus drei Faktoren zusammenstellen, nämlich:

1). der Energie innerhalb der einzelnen Moleküle;

2). der Energie zwischen den Molekülen innerhalb der Pakete;

3). der Energie zwischen den Paketen.

Da die Polarisation der Jodionen durch die Cadmiumionen sehr groß ist, so wird bei der Bildung der Einzelmoleküle (1) sehr viel Energie gewonnen. Infolgedessen genügen schon die relativ geringen Beträge von (2) und (3), um die Summe der genannten drei Faktoren größer zu machen, als die Gitterenergie eines aus denselben Ionen aufgebauten Koordinationsgitters.

Eine große Anzahl von Hydroxyden $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ usw. besitzt ebenfalls CdJ_2-Struktur; dies zeigt sehr schön die bedeutsame Rolle, die dem Dipol zukommt. Denn die OH-Gruppe kann ja als einwertiges Ion mit permanentem Dipol aufgefaßt werden. Dieser Dipol bedingt, obwohl die OH-Gruppe nur etwa die Größe des F-Ions haben dürfte, denselben Gittertypus, den wir bei den sehr viel größeren

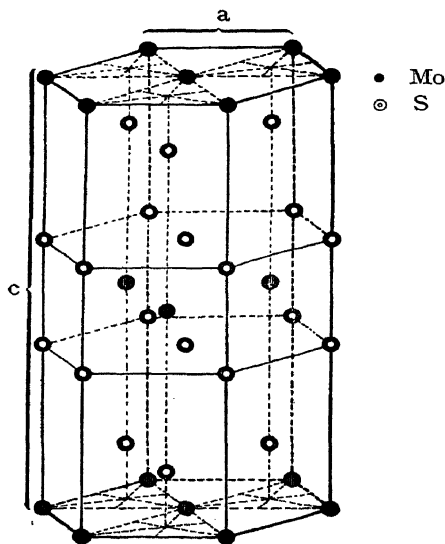



Fig. 33.
MoS_2-Typus.
MoS_2 (a = 3,15; c = 12,30) WS_2 (3,18; 12,5).

Jodionen antreffen, bei denen der Dipol erst durch die Ladung des Kations erzeugt wird.

Vollständigkeitshalber sei hier noch erwähnt, daß bei Verbindungen XY_2 noch ein anderes Schichtengitter bekannt ist, nämlich der Molybdänglanz-Typus, in dem MoS_2 und WS_2 kristallisieren. Seine Elementarzelle ist in Fig. 33 wiedergegeben.

Bei der Bildung der Pakete eines Schichtengitters, z. B. des CdJ_2-Typus, wird jedes Kation, das im freien Molekül lediglich an zwei negative Ionen gebunden war, von sechs Anionen umgeben. Diese sechs negativen Ionen werden sich aber nur dann in gleichem Abstand vom positiven Ion befinden können, wenn das Radienverhältnis der Ionen nicht allzu groß ist. Wird aber das Kation im Verhältnis zum Anion sehr klein, so würden die negativen Ionen in den Paketen viel weiter von den positiven Ionen entfernt bleiben müssen, als es im freien Molekül der Fall ist. In diesem Falle ist der Energiegewinn bei der Bildung der Pakete kleiner, ja er kann sogar negativ werden. Die

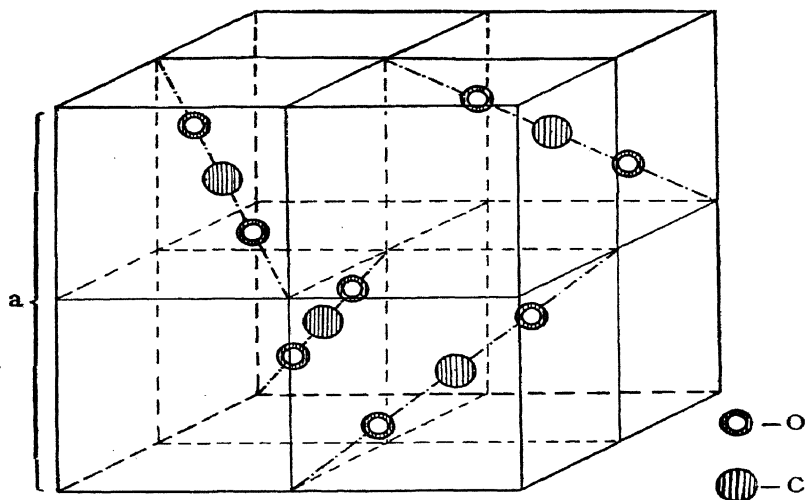



Fig. 34.

CO_2-Gitter.

CO_2 (a = $5{,}6_3$); N_2O ($5{,}7_2$). Ganz ähnlich ist das

FeS_2-Gitter

aufgebaut, in dem u. a. kristallisieren:

Fe S_2 ($5{,}40_4$) Ru S_2 ($5{,}5_7$) Co S_2 ($5{,}6_4$) Pt As_2 ($5{,}9_2$) Mn S_2 ($6{,}_{08}$).

Moleküle werden sich daher dann so anordnen müssen, daß jedes Metallion im Kristall durch ebensoviele negative Ionen umgeben ist wie im freien Molekül. Infolgedessen wird ein Molekülgitter gebildet werden, d. h. ein Gitter, in dem jedes Molekül seine Selbständigkeit bewahrt. Es wird uns nicht wundern, daß CO_2 bereits ein typisches Molekülgitter vorstellt (Fig. 34, S. 127). Die Tatsache, daß aus einem Schichtengitter bei wachsender Größe des negativen Ions ein Molekülgitter, mit abnehmendem Radius des Anions dagegen ein Koordinationsgitter entsteht, lehrt uns, daß das Schichtengitter in jeder Beziehung einen Übergang zwischen diesen beiden Grenz-Gitterklassen darstellt.

Wenn wir uns jetzt Verbindungen mit noch höher Ladung des Zentralions zuwenden, so ist ohne weiteres klar, daß bei diesen die Polarisation der negativen Ionen noch viel stärker wird. Daher werden für Verbindungen des Typus XY_3 die Schichtengitter bereits stark über die Koordinationsgitter vorherrschen. Leider ist über die Kristallstruktur derartiger Verbindungen nicht viel bekannt; die eigenartige Blättchenform von Kristallen wie $CrCl_3$, VCl_3, $FeCl_3$ ist jedoch bereits wieder ein starker Hinweis darauf, daß wir es hier wirklich mit Schichtengittern zu tun haben. Von den Hydroxyden nennen wir hier die Borsäure $B(OH)_3$.

Wird die Anzahl der an ein positives Ion gebundenen negativen Ionen noch größer als drei, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Koordinationsgitter gebildet wird, immer kleiner. Wenn z. B. bei Verbindungen XY_4 ein Koordinationsgitter gebildet werden soll, so muß, damit jedes Ion von entgegengesetzt geladenen symmetrisch umgeben ist, das Y-Ion von mindestens zwei X-Ionen, jedes X-Ion mindestens von acht Y-Ionen umgeben sein. Soll die Kondensation freier Moleküle zu einem derartigen Gitter mit Energiegewinn verbunden sein, so muß im Gitter der Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen noch beinahe ebenso groß sein wie im Gasmolekül; das ist aber nur dann möglich, wenn die Y-Ionen so klein sind, daß acht Y-Ionen ein X-Ion umgeben können, ohne sich gegenseitig zu stören. Schon aus diesem Grunde wird die Bildung eines Koordinationsgitters bei derartigen Verbindungen sehr selten sein.

Außerdem verschwindet bei der Bildung des Koordinationsgitters die in den freien Molekülen vorhandene einseitige Polarisation der Y-Ionen. Dies erschwert die Bildung eines Koordinationsgitters ebenfalls; auch bei sehr kleinen, sehr wenig polarisierbaren Y-Ionen wird die Bildung eines Koordinationsgitters daher nur bei relativ großen Kationen stattfinden können.

Zusammenfassend können wir also sagen: Verbindungen XY_n, bei denen n größer ist als zwei, werden nur dann Koordinationsgitter bilden können, wenn die Y-Ionen im Verhältnis zum Zentralion klein und wenig polarisierbar sind. Diesen Anforderungen genügt weitaus am besten das Fluorion; nur die Fluoride der mehrwertigen Elemente mit großem Ionenvolumen können noch Koordinationsgitter bilden; vielleicht kommt ein solches beim Thoriumfluorid vor. Sonst überwiegen Schichten- und Molekülgitter.

Überblicken wir noch einmal den Inhalt dieses Paragraphen, so können wir die Verhältnisse ganz allgemein in folgender Weise charakterisieren. Sind die Ionen wenig polarisierbar, so ist das Radienverhältnis der praktisch allein maßgebende Faktor; liegen dagegen stark polarisierbare Ionen vor, so bestimmt die Polarisation die Gitterstruktur entscheidend. Wir erhalten dann bei Radienverhältnissen, bei denen wir eigentlich noch Koordinationsgitter erwarten würden, Schichten- bzw. Molekülgitter. So kommen wir also durch die Berücksichtigung von Größe und Polarisierbarkeit der Ionen zu denselben Schlüssen wie im § 9, wo wir die nicht sehr klare Umschreibung „Umhüllung“ gebraucht haben.

Aber auch dann, wenn der Übergang zum Schichtengitter noch nicht erfolgt, also noch Koordinationsgitter gebildet werden, machen sich die Polarisationswirkungen bemerkbar; es treten dann, wie im § 23 gezeigt werden wird, Gitter mit niedrigerer Koordinationszahl auf.

§ 23. Deformation der Ionen in den Koordinationsgittern.

Bisher haben wir bei der Berechnung der Gitterenergie angenommen, daß in den Koordinationsgittern gar keine Ionendeformation auftritt.

Es ist bereits früher mehrfach darauf hingewiesen, daß die Deformation hier viel geringer sein wird als bei Schichtengittern, Molekülgittern und freien Molekülen; denn die Felder der Ionen heben sich in den Koordinationsgittern gegenseitig nahezu gänzlich auf. Dieser Ausgleich wird jedoch nicht ganz vollständig sein; wir müssen auch in den Koordinationsgittern eine, wenn auch schwache Deformation der Ionen erwarten. Einen direkten experimentellen Hinweis auf diese Deformation haben wir bereits bei der Besprechung der Ionenrefraktion der Salze angetroffen, wo sich zeigte, daß die Refraktion der Ionen von Salz zu Salz verschieden und fast durchweg kleiner als die der freien Ionen ist (§ 18).

Bisher haben wir uns nur mit dem wichtigsten Einfluß beschäftigt, den ein elektrisches Feld auf ein Ion ausübt, nämlich der Verschiebung des Kerns in Bezug auf die Elektronen, die das Entstehen eines Dipols zur Folge hat. Ein solcher Dipol tritt **nicht** auf, wenn ein Ion durch mehrere entgegengesetzt geladene Ionen **symmetrisch** umgeben ist; denn die auf den Kern ausgeübten Kräfte sind dann insgesamt Null, so daß keine Verschiebung des Kerns gegen die Elektronenwolke auftreten kann.

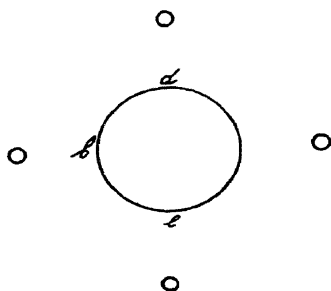



Fig. 35.

Man darf aber trotzdem nicht sagen, daß ein **symmetrisch** von vier positiven Ionen umgebenes negatives Ion (vgl. Fig. 35) ganz und gar unbeeinflußt bleibt.

In Fig. 35 sei a der Radius des polarisierbaren Ions (Näheres über die Bedeutung von a vgl. S. 134), r der Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen. Auf eine negative Ladung im Punkt b in der Peripherie des Ions, die auf der Verbindungslinie zweier umgebender Ionen liegt, wirkt[1]) einmal eine elektrische Kraft $\frac{e}{(r-a)^2}$ nach links, eine Kraft $\frac{e}{(r+a)^2}$ nach rechts, außerdem noch eine kleinere Kraftkomponente nach rechts[2]), insgesamt also eine Kraft nach links. Hieraus folgt, daß die Elektronenwolke in diesem Punkte aus ihrem Gleichgewichtszustand ein wenig nach links verschoben werden wird. Ebenso wird im Punkt c eine Verschiebung nach rechts eintreten, in d nach oben, in e nach unten. Das Ion wird also in allen Richtungen nach außen verzerrt werden, am stärksten an den genannten Punkten; die Form des **negativen** Ions im Felde von vier positiven läßt sich schematisch durch Fig. 36 darstellen[3]).

Ein **positives** Ion wird dagegen durch symmetrisch herumgelagerte negative Ionen zu einer Gestalt zusammengedrückt werden, die dem in Fig. 37 gegebenen Schema entsprechen wird.

Es läßt sich leicht zeigen, daß durch diese Formveränderung der **Energieinhalt** des Systems immer **abnehmen** muß. Stellen wir

1) Wir berücksichtigen hier nur die Coulomb'schen Kräfte, dagegen nicht die Born'sche Abstoßung, um das Bild nicht zu sehr zu komplizieren.

2) Von den oben und unten liegenden positiven Ionen!

3) K. Fajans, Z. Krist. 61, 18 (1925).

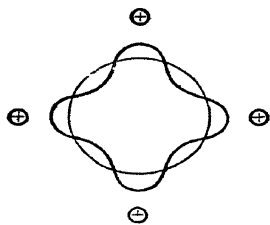
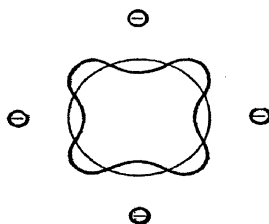



Fig. 36. Fig. 37.

uns vor, daß wir die Ionen zwar an die Stellen bringen, die sie im Endzustand im Gitter einnehmen, die Formänderung aber zunächst noch nicht eintreten lassen; wir denken uns also die Ionen durch irgendeinen Mechanismus in der Gestalt festgehalten, die sie im gasförmigen Zustande innehatten. Lassen wir nun die Ionen los, so tritt die Formveränderung *spontan* ein, wobei die freie Energie des Systems abnehmen muß. Hieraus folgt, daß die wirkliche Gitterenergie infolge der Deformierbarkeit der Ionen auch bei den Koordinationsgittern immer etwas größer sein muß, als man nach *Born* berechnet. Im allgemeinen wird dieser Unterschied aber recht klein sein, da die Ionendeformation nur ein Effekt höherer Ordnung ist.

Je *größer* die Zahl der umgebenden Ionen ist, desto *geringer* ist die deformierende Wirkung. Dies erscheint zunächst unerwartet; man sollte eher geneigt sein, das Gegenteil anzunehmen[1]). Aber wir können schon ohne Rechnung einsehen, daß unsere Behauptung richtig ist. Denken wir uns einmal, daß ein Ion symmetrisch von einer *unendlichen* Anzahl von Ladungen umgeben ist, die sich alle im gleichen Abstande befinden; dies wird auf dasselbe herauskommen, als wenn das Ion von einer gleichmäßig mit Ladung besetzten Kugelschale umgeben wäre. Da aber eine in dieser Weise verteilte Ladung innerhalb der Kugelschale insgesamt *kein Feld* gibt (*konstantes* Potential), so wird die *Deformation* des Ions *Null* sein. Mit zunehmender Anzahl umgebender Ionen nähert sich also die Deformation des Ions dem Wert Null.

1) Diese Aussage gilt auch nur für die *energetische* Betrachtung. Der Einfluß auf die Refraktion ist gerade umgekehrt; die Erniedrigung der Refraktion ist bei Salzen mit der Koordinationszahl 8 größer als bei solchen mit der Koordinationszahl 6; vgl. P. *Wulff* u. *Hugh Keith Cameron*, Z. physik. Chem. B **10**, 347 (1930); auch in Bezug auf die Röntgenabsorptionskanten (vgl. S. 95) wirkt Erhöhung der Koordinationszahl so wie die Verkleinerung des Gitterabstandes.

Die Zunahme der Deformationseinflüsse bei Erniedrigung der Koordinationszahl drückt sich auch darin aus, daß die Ionen, wie Goldschmidt gezeigt hat, um so dichter zusammenrücken, je kleiner die Zahl der umgebenden Ionen oder Atome ist. Die in Tabelle 3 S. 36 gegebenen Ionenradien gelten nur für NaCl-Struktur, also die Koordinationszahl 6; in Gittern mit der Koordinationszahl 8 sind die scheinbaren Radien um 3% größer als die in der Tabelle gegebenen Werte; liegt die Koordinationszahl 4 vor, so sind sie um etwa 6% kleiner.

Den gleich folgenden Berechnungen vorausgreifend, können wir also sagen, daß bei gleicher Polarisierbarkeit der Ionen und gleichen Ionenabständen die Deformation der Ionen in Verbindungen XY im CsCl-Gitter sehr gering sein wird; größer ist sie im NaCl- und noch größer im Zinkblende- und Wurtzitgitter, denn in dieser Reihenfolge fällt die Koordinationszahl von acht auf vier. Bei Verbindungen XY_2 nimmt die Ionendeformation zu, wenn man vom CaF_2-Typus (Koordinationszahlen 8 bzw. 4) über den Rutil-Typus (6 bzw. 3) zum Cuprit-Typus (4 bzw. 2) übergeht. Da wir diesen letzten Typus in § 11 nicht genannt haben, geben wir hier seine Elementarzelle in Fig. 38 wieder.

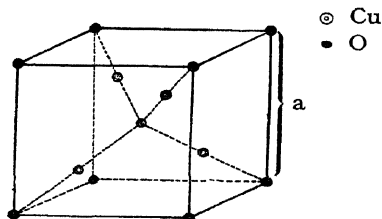



Fig. 38.
Cu_2O-Typus.
Cu_2O ($a = 4{,}2_6$); Ag_2O ($4{,}7_4$).

In welchem Koordinationsgitter eine Verbindung des Typs XY kristallisieren wird, hängt von der Gesamtgitterenergie ab, die ein Maximum darstellen muß. Im allgemeinen können wir die Gitterenergie $U_{ges.}$ als die Summe zweier Energien, U_B und αD, auffassen, wobei das Glied U_B die im wesentlichen elektrostatische Born'sche Energie und αD den durch die Polarisation der Ionen gewonnenen Energiebetrag darstellt; im allgemeinen werden wir dabei praktisch nur mit der Polarisierbarkeit des größeren, meist des negativen Ions zu

rechnen haben. Diese Energien wollen wir für die einzelnen Koordinationsgitter mit den Indizes 8, 6 und 4 angeben.

Für eine bestimmte Verbindung wird das CsCl-Gitter dann den stabilsten Zustand vorstellen, wenn

$$U_{B_8} + \alpha D_8 > U_{B_6} + \alpha D_6$$

ist. Nun ist, wenn das Kation ungefähr den gleichen Radius hat wie das Anion (§ 11 und 12), U_{B_8} immer etwas größer als U_{B_6}. Andererseits ist das Glied αD_6 aber auch immer größer als αD_8; ein großer Wert von α kann also zur Folge haben, daß $\alpha (D_6 - D_8)$ größer ist als $U_{B_8} - U_{B_6}$. Infolgedessen kann es bei großer Polarisierbarkeit eines Ions vorkommen, daß eine Verbindung nicht mehr im CsCl-Typus kristallisiert, obwohl dieser Typ auf Grund des Radienverhältnisses der Ionen noch stabil sein müßte.

Auf diese Weise erklärt Goldschmidt[1]), warum in einer Anzahl von Fällen die Kristallstruktur nicht so ist, wie man sie auf Grund des Radienverhältnisses der Ionen erwarten müßte.

Ganz allgemein gilt also, daß man bei großer Polarisationsenergie Gitter mit niedrigeren Koordinationszahlen findet, als man aus dem Verhältnis der Ionenradien folgern müßte. So zeigen die Cuprohalogenide, obwohl das Cuproion etwa ebenso groß ist wie das Natriumion (Tabelle 3 S. 36), Zinkblende-Typus. Wahrscheinlich liegt dies einmal daran, daß die Ionen mit 18 Außenelektronen viel stärker deformierbar sind als die Alkaliionen; z. B. ist die Deformierbarkeit des Silberions ungefähr zehnmal so groß wie die des Natriumions[2]). Entscheidend dürfte aber vor allem sein, daß — wie Fajans zuerst gezeigt hat — Ionen mit 18 Außenelektronen sehr viel stärker deformierend wirken als gleich große Ionen mit Edelgaskonfiguration; infolgedessen ist zwar AgF — mit nur wenig deformierbarem Anion — den Alkalifluoriden noch recht ähnlich; je stärker aber die Deformierbarkeit des Anions wird, desto mehr weichen die Eigenschaften der Cu-, Ag-, Au-, Zn-, Hg- usw. Salze von denen der entsprechenden Verbindungen der Hauptgruppen ab. So kristallisiert z. B. AgJ im Gegensatz zum NaJ nicht im Steinsalz-, sondern im Zinkblende- bzw. im Wurtzit-Typus.

Die quantitative Berechnung der Polarisationsenergie ist nur in erster Näherung möglich. Die Schwierigkeit liegt im wesentlichen darin, daß wir zwar ausreichend genau angeben können, wie groß die Polarisierbarkeit des Ions als Ganzes ist, daß aber für die Berechnung

1) Ber. **60**, 1263 (1927).
2) K. Fajans u. G. Joos, Z. Physik **23**, 1 (1924).

die Polarisierbarkeit in jedem Punkt des Ions als Funktion des Abstandes vom Kern bekannt sein müßte. Da dies nicht der Fall ist, müssen wir uns mit einer rohen Näherung zufrieden geben; und zwar können wir uns das Ion entweder als homogen polarisierbar vorstellen oder aber die polarisierbare Ladung in einer Kugelschale geringer Dicke oder aufgehäuft denken.

Die an zweiter Stelle genannte Vorstellung scheint logischer zu sein; denn nur die Elektronen der äußersten Schale werden durch Felder umgebender Ionen merkbar aus ihrem Gleichgewichtszustande verschoben werden; beispielsweise dürften im LiJ-Gitter die K-Elektronen der Jodionen durch das Feld der Lithiumionen praktisch nicht beeinflußt werden[1]. Auch die L- und M-Elektronen werden nur sehr wenig beeinflußt werden; nur bei den acht Elektronen der O-Gruppe werden wir merkliche Verschiebungen zu erwarten haben. Diese O-Gruppe wollen wir uns nun als eine dünne Kugelschale vorstellen, deren Radius a wir später noch bestimmen müssen; wir denken uns nun die gesamte Polarisierbarkeit des Jodions in dieser Schale lokalisiert.

Bei der Berechnung der Polarisationsenergie für einen bestimmten Gittertypus, z. B. den NaCl-Typus, wollen wir uns mit der Berechnung des deformierenden Effektes der Ionen begnügen, die das deformierbare Ion unmittelbar umgeben; denn es wird sich später ergeben, daß die deformierende Wirkung mit wachsendem Ionenabstande sehr schnell abnimmt. Wir wollen die Rechnung hier für ein sehr einfaches Beispiel ausführen[2], nämlich für den Fall, daß ein Ion symmetrisch von zwei anderen umgeben ist. Kompliziertere Fälle lassen sich auf ganz analoge Weise behandeln.

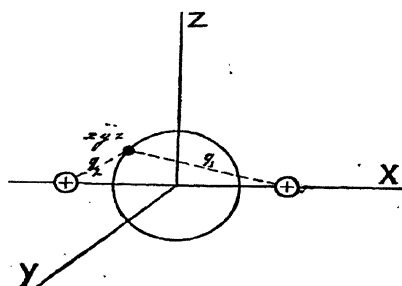



Fig. 39.

Ein negatives polarisierbares Ion, das wir uns nach dem vorher Gesagten als einen nicht polarisierbaren positiven Rumpf und eine Schale polarisierbarer negativer Ladungen mit dem Radius a vorstellen wollen, befinde sich zwischen zwei anderen positiven Ladungen, die von einander den Abstand 2 r haben (Fig. 39).

---

1) Eine ganz geringe Beeinflussung findet allerdings doch statt; vgl. S. 95.

2) A. E. van Arkel, Z. Physik 50, 648 (1928).

Den Mittelpunkt dieses Ions machen wir zum Ausgangspunkte eines rechtwinkligen Koordinatensystems. In einem beliebigen Punkt XYZ der Kugelschale ist das Feld der einen Ladung ${}_1E$; die Komponenten des Feldes in den drei Achsenrichtungen sind ${}_1E_x$, ${}_1E_y$, ${}_1E_z$, die der zweiten Ladung ${}_2E_x$, ${}_2E_y$, ${}_2E_z$.

Nun ist:

$$
\begin{aligned}
{}_1E_x &= \frac{e}{q_1^3}(x - r) & {}_2E_x &= \frac{e}{q_2^3}(x + r) \\
{}_1E_y &= \frac{e}{q_1^3}\,y & {}_2E_y &= \frac{e}{q_2^3}\,y \\
{}_1E_z &= \frac{e}{q_1^3}\,z & {}_2E_z &= \frac{e}{q_2^3}\,z
\end{aligned}
$$

worin $q_1 = \sqrt{(r - x)^2 + y^2 + z^2}$

und $q_2 = \sqrt{(r + x)^2 + y^2 + z^2}$ ist.

Die Komponenten des resultierenden Feldes sind also:

$$ {}_1E_x - {}_2E_x = E_x \quad \text{usw.,} $$

und die Arbeit, die das resultierende Feld in einem Volumemelement dV ausübt, ist:

$$ d(\alpha D) = \frac{\alpha_1}{2} E^2 dV = \frac{\alpha_1}{2}(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)\, dV \quad \text{(vgl. § 16),} $$

worin α_1 die Polarisierbarkeit dieses Volumenelements bedeutet.

Um nun die gesamte Polarisationsenergie zu finden, müssen wir diesen Ausdruck über die ganze Kugelschale integrieren; wir drücken dabei α_1 durch die übliche Polarisierbarkeit α des ganzen Ions aus und erhalten:

$$ \alpha D = \frac{\alpha e^2}{2} \left\{ \frac{1}{r^4 - a^4} - \frac{1}{r^4 + a^4} \right\} $$

Ist a, der Radius des polarisierten Ions, sehr klein, oder 2 r, der Abstand zwischen den beiden polarisierenden Ionen, sehr groß, so wird dieser Ausdruck praktisch Null.

Wir können nun in ähnlicher Weise für jede beliebige Ionenkonfiguration die Polarisationsenergie als Funktion von a ausdrücken, wobei auch noch der Einfluß des Feldes in Rechnung gestellt werden kann, das von den deformierten Ionen selbst herrührt. Die Ausdrücke sind im allgemeinen ziemlich kompliziert, können aber für nicht zu große Werte von $\frac{a}{r}$, wie sie in Wirklichkeit vorkommen, in Reihen entwickelt

werden, die schnell konvergieren, so daß mit dem ersten Glied schon eine annehmbare Näherung erreicht wird. Für die Polarisationsenergie eines Ions in den einzelnen Gittertypen findet man dann:

$$\alpha D_{CsCl} = 32{,}6 \frac{\alpha e^2}{r^4} \left(\frac{a}{r}\right)^4$$

$$\alpha D_{NaCl} = 42{,}0 \frac{\alpha e^2}{r^4} \left(\frac{a}{r}\right)^4$$

Die Entwicklung von αD für den Zinkblendetypus beginnt mit einer niedrigeren Potenz von a/r, so daß man einen noch größeren Wert erhält.

Ohne daß wir besondere Annahmen bezüglich a machen müssen, sehen wir die Voraussetzung von Goldschmidt, daß die Polarisationsenergie beim ZnS-Typus am größesten ist und über den NaCl-Typus zum CsCl-Typus hin abnimmt, bestätigt. Hierdurch ist eine Grundlage geschaffen, auf der weitere Betrachtungen über den Einfluß der Polarisierbarkeit auf die Gestalt des Koordinationsgitters aufgebaut werden könnten, wenn nicht die weitere quantitative Berechnung der Polarisationsenergie dadurch, daß a nicht bekannt ist, sehr unsicher würde.

Zweifellos hängt a mit dem Goldschmidt'schen Radius des Ions zusammen, und bei gleichgebauten Ionen werden wir auch annehmen dürfen, daß a diesem Radius proportional ist. Aus den Energiegleichungen für zwei Alkalihalogenide, von denen das eine CsCl-Struktur, das andere NaCl-Struktur besitzt und deren Ionenabstände bekannt sind, kann man, wie hier im einzelnen nicht auseinandergesetzt werden soll, das Verhältnis $\frac{a}{r}$ bestimmen und somit die Werte für die Polarisationsenergie der übrigen Alkalihalogenide abschätzen; diese Energie nimmt vor allem für die Lithiumsalze nicht mehr zu vernachlässigende Werte an.

Bei den Verbindungen der Nebenreihen reicht unser roher Ansatz nicht mehr aus — er ergibt sogar ein qualitativ falsches Bild! — weil wir zwar die größere Polarisierbarkeit der Konfiguration mit 18 Außenelektronen berücksichtigen können, nicht aber auch ihre starke polarisierende Wirkung, die hier besonders wichtig ist. Wir sind hier an der Grenze der Leistungsfähigkeit der elektrostatischen Theorie; erst ein weiterer Ausbau der Quantenmechanik wird hier weiterführen.

Nimmt man aber diese größere polarisierende Wirkung der 18er-Konfiguration als gegeben hin, so läßt sich der Verlauf der Gitterenergien,

z. B. bei den Ag-Halogeniden, qualitativ verstehen. Beim Fluorid ist die Polarisationsenergie infolge der geringen Polarisierbarkeit des Fluorions noch so klein, daß die gefundene Gitterenergie noch ungefähr mit der berechneten übereinstimmt; beträchtliche Abweichungen finden wir schon beim Chlorid und Bromid; beim Jodid wird diese Energie schließlich so groß, daß ein Gitter mit kleinerer Koordinationszahl auftritt.

Bei Verbindungen XY mit doppelt geladenen Ionen treten bei Kationen der Nebenreihen ebenfalls Koordinationsgitter mit niedrigeren Koordinationszahlen auf. So hat z. B. das Zinkoxyd ebenso wie das Sulfid, Selenid und Tellurid Zinkblendestruktur, obwohl das Verhältnis $r_{Zn^{2+}} : r_{O^{2-}}$ 0,63 beträgt, also durchaus für den NaCl-Typus ausreicht. Solange aber für die Ionenradien und die Polarisationsenergie genaue Werte nicht bekannt sind, ist es in vielen Fällen schwer anzugeben, ob die Polarisierbarkeit oder die Volumverhältnisse der Ionen den Übergang zum Gitter mit niedrigeren Koordinationszahlen verursachen; ja, das ganze Problem wird dadurch noch komplizierter, daß nach Hund[1]) auch der Wert des Exponenten im Abstoßungspotential einen Einfluß auf die Form des Gitters hat.

1) F. Hund, Z. Physik 34, 833 (1925).

Kapitel VII.

Flüchtigkeit[1]).

§ 24. Flüchtigkeit bei Koordinationsgittern.

Schon im vorhergehenden wurde darauf hingewiesen, daß der Übergang vom Koordinationsgitter in ein Schichtengitter und weiterhin in ein Molekülgitter mit einer starken Zunahme der Flüchtigkeit verbunden ist. Wir zeigten nämlich, daß Kondensation von freien Molekülen zum Koordinationsgitter nur dann möglich ist, wenn die Polarisationsenergie in den Gasmolekülen verhältnismäßig klein ist. Der prinzipielle Unterschied zwischen Koordinationsgitter und Molekülgitter besteht darin, daß im Molekülgitter die Gesamtgitterenergie noch im wesentlichen innerhalb der Moleküle lokalisiert bleibt, während die potentielle Energie zwischen den Molekülen nur klein ist. Beim Koordinationsgitter hingegen bestehen keine eigentlichen Moleküle mehr; wollen wir hier irgendeine herausgegriffene Ionengruppe als Molekül bezeichnen, so wäre die Bindung zwischen diesen Molekülen von der gleichen Art wie die zwischen den Ionen innerhalb der Moleküle.

Bei Koordinationsgittern kann man die Sublimationswärme ziemlich einfach berechnen und daraus wesentliche Schlüsse auf die Flüchtigkeit ziehen.

Ein Näherungswert für die Sublimationswärme S wurde schon in § 22 gegeben; er lautete für binäre Verbindungen XY:

$$S = \frac{e^2 N}{r} \left\{ \frac{n-1}{n} (A-1) - \frac{\alpha}{2 r^3} \right\};$$

dabei ist α die Polarisierbarkeit des Anions; von der Polarisierbarkeit des Kations und der Verschiedenheit des Ionenabstandes r im Gitter und im Molekül ist abgesehen.

Im allgemeinen ist nun das erste Glied das wesentlichste; wir müssen also ein Sinken der Sublimationswärme und damit ein Fallen des Siedepunktes erwarten[2]), wenn der Ionenabstand r zunimmt.

---

1) Es handelt sich in diesem Kapitel nur um eine feinere Ausmalung des bereits in den §§ 7 u. 9 gegebenen Bildes.

2) K. Fajans, Z. Krist. 61, 18 (1925).

Solange die Polarisierbarkeit keine nennenswerte Rolle spielt, sollten also die Siedepunkte bei Koordinationsgittern von den Fluoriden zu den Jodiden und z. B. bei den Alkalisalzen von den Lithium- zu den Cäsiumsalzen hin abnehmen; der wahre Verlauf (Fig. 40) zeigt aber ein z. T. anderes Verhalten, d. h. Einfluß des zweiten Gliedes.

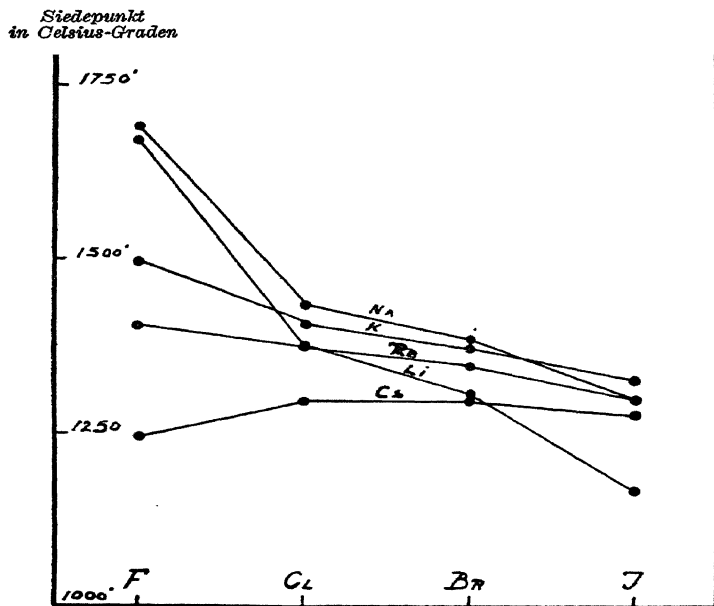



Fig. 40.

Da die Polarisierbarkeit des F^--Ions klein ist, kommt bei den Fluoriden das zweite Glied nur beim Lithium in Frage. Beim Übergang zum Natriumfluorid sollte der Siedepunkt fallen, weil das erste Glied abnimmt, andererseits aber auch steigen, weil das zweite Glied beim NaF praktisch Null wird. Der Gesamteffekt ist noch ein unbedeutendes Steigen des Siedepunktes. Beim Übergang zum Kaliumfluorid und weiterhin zum Rubidium- und Cäsiumfluorid tritt dagegen das erwartete Fallen ein. Beim Cäsiumsalz ist das Absinken abnorm groß, weil nun im freien Molekül eine Polarisation des Cäsiumions durch das Fluorion stattfindet.

Bei den Chloriden ergeben sich dieselben Verschiedenheiten wie bei den Fluoriden. Da aber die Polarisation des Chlorions viel stärker

ist, ist die durch die Polarisation in den Gasmolekülen bewirkte Zunahme des Siedepunktes beim Übergang vom Lithium- zum Natriumsalz viel größer; ja selbst das Kalium- und das Rubidiumsalz sieden höher als das Lithiumchlorid.

Bei wachsender Polarisierbarkeit des Anions nimmt das Glied $\frac{\alpha}{2r^3}$ stets zu, weil die Polarisierbarkeit der Ionen ungefähr ebensoviel zunimmt wie ihr Eigenvolumen, d. h. also viel stärker wächst als r^3; denn in $r = r_{Kat.} + r_{An.}$ steckt ja als additive, unveränderliche Größe noch der Radius des Kations. So ist es verständlich, daß bei den Jodiden schließlich das Lithiumjodid den niedrigsten Siedepunkt hat, und daß auch Natriumjodid niedriger siedet als Kaliumjodid. Würden wir Salze mit noch stärker polarisierbaren Anionen kennen (z. B. Salze des Elementes 85), so würden die Siedepunkte wahrscheinlich in der Reihenfolge

$$\mathrm{Li — Na — K — Rb — Cs}$$

steigen.

Ein Punkt des Diagramms bleibt noch zu erklären, nämlich das Zunehmen des Siedepunktes vom CsF zum CsCl. Der Siedepunkt des CsF liegt, wie wir bereits bemerkten, abnorm niedrig, weil nämlich das Cäsiumion durch das Fluorion polarisiert wird. Diese Polarisation ist beim Chlorid praktisch zu vernachlässigen. Derselben Ursache ist es zuzuschreiben, daß der Siedepunkt des RbCl nur so wenig tiefer liegt als der des RbF.

In der Gruppe der Alkalihalogenide wird also der Verlauf der Flüchtigkeit als Funktion von Ionengröße und Polarisierbarkeit qualitativ ausgezeichnet wiedergegeben[1]).

§ 25. Flüchtigkeit bei Molekülgittern.

Wie wir bereits im § 9 ausgeführt haben, ist der Zusammenhang von Flüchtigkeit und Ioneneigenschaften bei den in Molekülgittern kristallisierenden Verbindungen anders als bei Koordinationsgittern; die Siedepunkte steigen vom Fluorid zum Jodid. Bei den bei diesen „umhüllten" Verbindungen wirksamen zwischenmolokularen Kräften handelt es sich nach einer älteren Theorie von Debye[2]) und neueren

---

1) Daneben spielt auch das Verhältnis der Ionenradien eine wichtige Rolle; vgl. dazu Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1036 (1928). Dieser Einfluß erstreckt sich nur auf das Gitter, nicht auf den Gaszustand. Pauling kann die hier besprochenen Erscheinungen z. T. auch ohne Berücksichtigung der Deformation erklären.

2) P. Debye, Physik. Z. 21, 178 (1920).

wellenmechanischen Arbeiten[1]) hauptsächlich um eine Auswirkung der Polarisierbarkeit.

Wir wollen zunächst den Grundgedanken der Debye'schen Theorie, die noch klassisch elektrostatisch ist, hier kurz wiedergeben.

Ein Molekül, das aus Ionen aufgebaut ist, oder in dem — noch allgemeiner gesagt — *eine Anzahl elektrischer Ladungen vorkommt,* wird nach außen immer ein elektrisches Feld geben.

Das Potential eines Moleküls läßt sich in einem Aufpunkt mit dem Abstande r vom Molekül immer in eine Reihe steigender Potenzen von $\frac{1}{r}$ entwickeln:

$$\varphi = \frac{a_1}{r} + \frac{a_2}{r^2} + \frac{a_3}{r^3} + \ldots\ldots^{2)},$$

wobei die Koeffizienten a_n von der Form des Moleküls und den Richtungskoordinaten des Punktes abhängen, in dem wir das Potential untersuchen.

Das erste Glied dieser Reihe ist das durch die gesamte Ladung des Moleküls bestimmte Potential. Für ein nicht polarisiertes Ion, das nur eine Ladung besitzt, kommt nur dieses erste Glied in Frage; a_1 ist also die Ladung des Ions.

Auch das zweite Glied ist uns bereits bekannt; es ist das Potential eines gerichteten Dipols mit einem Moment $p = a_2$ im Abstande r, falls r in Richtung des Dipols liegt. Bildet die Verbindungslinie zwischen Aufpunkt und Dipol mit dieser Richtung einen Winkel α, so ist $\varphi = \frac{p \cdot \cos\alpha}{r^2}$. Handelt es sich nur um einen Dipol, z. B. ein polarisiertes Atom, dann besteht das Potential aus einem einzigen Gliede $\frac{a_2}{r^2}$; bei einem polarisierten Ion haben wir außerdem noch die Ladung zu berücksichtigen und erhalten also zwei Glieder $\frac{a_1}{r}$ und $\frac{a_2}{r^2}$. Bei einem Molekül wie (NaCl) haben wir insgesamt keine Ladung, wohl aber einen Dipol; die Entwicklung beginnt hier also mit $\frac{a_2}{r^2}$. Außerdem kommen aber hier auch noch weitere Glieder vor, da nun im allgemeinen drei Dipole auftreten, deren Mittelpunkte nicht zusammenfallen,

1) F. London, Z. Phys. 63, 245 (1930); Z. physikal. Chem. B 11, 222 (1930).

2) Vgl. u. a. J. H. Jeans, Electricity and Magnetism, Cambridge 1924, 4. Auflage, S. 244f. und auch P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 19f.

nämlich die beiden Dipole in den Ionen und der durch die Ladungen gebildete Dipol. Ein symmetrisches Molekül des Typs XY_2 hat insgesamt keinen Dipol; das Potential beginnt hier mit $\frac{a_3}{r^3}$. Bei Molekülen noch höherer Symmetrie fallen noch weitere Glieder fort; die Koeffizienten können für jede Molekülform berechnet werden.

Denken wir uns, daß wir es mit einer Flüssigkeit zu tun haben; wir nehmen mit Debye an, daß jedes einzelne Molekül infolge einer durch seinen Bau bedingten elektrischen Unsymmetrie (Dipol, Quadrupol[1]) usw.) in einem Punkte P der Flüssigkeit ein gewisses Potential φ gibt, aus dem wir durch Differentiation nach den Koordinaten die Komponenten der Feldstärke ableiten können; daraus können wir dann, wenn nötig, das Feld zusammenstellen.

Nun sind die einzelnen Moleküle der Flüssigkeit dauernd in Bewegung. Ein kleines Volumenelement dv um den Punkt P wird also in einem Zeitmoment innerhalb, in einem folgenden Moment dagegen außerhalb eines Moleküls liegen. Im ersteren Falle ist es mit polarisierbarer Materie erfüllt, hat dann also eine bestimmte Polarisierbarkeit; zu jedem Volumenelement gehört also, über eine lange Zeit gemittelt, eine mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$.

In diesem Volumenelement wird durch das Feld irgendeines Moleküls ein Dipol erregt; die potentielle Energie des das Feld liefernden Moleküls in Bezug auf diesen Dipol ist:

$$\frac{\bar{\alpha}}{2} E^2 = \frac{\bar{\alpha}}{2} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$$

Die potentielle Energie φ des das Feld liefernden Moleküls in Bezug auf alle Moleküle in seiner Umgebung erhalten wir nun, indem wir diese Beträge für alle Volumenelemente in der Umgebung des Moleküls summieren, d. h. also den obenstehenden Ausdruck über den ganzen Raum außerhalb des Moleküls integrieren. Der Ausdruck:

$$\varphi = \int \frac{\bar{\alpha}}{2} E^2 \, dv$$

stellt also die potentielle Energie eines Moleküls in Bezug auf seine Umgebung dar; dies ist aber nichts anderes, als die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um das Molekül aus der Flüssigkeit zu entfernen,

1) Stellt man sich einen Dipol schematisch durch I dar, so würde II einen Quadrupol bedeuten.

d. h. die Verdampfungswärme; diese bestimmt nun ihrerseits wieder die Lage des Siedepunktes.

Wir müssen nun nur noch den Wert von $\overline{\alpha}$ bestimmen. Besteht das Molekül aus n_1 Ionen oder Atomen mit einer Polarisierbarkeit α_1, n_2 Ionen mit einer Polarisierbarkeit α_2 usw., so gilt:

$$\overline{\alpha} = \frac{n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + \cdots}{V} N$$

wobei V das von einem Grammolekül eingenommene Volumen ist.

Das Potential eines Moleküls in Bezug auf seine Umgebung hängt auch direkt mit der Konstanten a der Zustandsgleichung von van der Waals zusammen. Debye konnte in sehr allgemeiner Weise zeigen, daß seine Auffassung über die Anziehung zwischen den Molekülen zur richtigen Größenordnung der van der Waals'schen Kräfte führt.

Bei der Durchführung der Debye'schen Theorie ergeben sich nun aber gewisse prinzipielle Schwierigkeiten; besonders schwerwiegend ist die folgende. Man muß von einer allgemein gültigen Theorie verlangen, daß sie alle zusammengehörigen Erscheinungen wiedergibt, also die van der Waals'schen Kräfte bei den Edelgasen ebenso erklärt wie etwa beim HCl. Nun ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Debye'schen Theorie, daß ein Feld E vorhanden ist; kugelsymmetrische Atome ergeben aber kein elektrisches Feld. Debye nahm daher an, daß die Edelgasatome feste Quadrupolmomente besitzen, die das Feld hervorrufen. Nun haben aber die wellenmechanischen Untersuchungen gezeigt, daß die Edelgasatome tatsächlich Kugelsymmetrie besitzen, so daß hier gar keine Möglichkeit besteht, die Debye'sche Theorie anzuwenden; daher muß man wohl ganz allgemein sagen, daß mit der bisher benutzten klassisch elektrostatischen Theorie die Frage der van der Waals'schen Kräfte, soweit sie nicht von permanenten Dipolen, Quadrupolen usw. herrühren, nicht lösbar ist.

Hier hat dann erst die Wellenmechanik weitergeführt. Man hat ja zu berücksichtigen, daß ein Molekül in Wahrheit gar nicht statisch aufzufassen ist, sondern daß die einzelnen Elektronen sich im Molekül sehr rasch bewegen. Es zeigt sich nun, daß gegenseitige kurzperiodische Störungen dieser schnellen inneren Bewegungen der Elektronen zu Anziehungskräften zwischen den Molekülen führen. London[1]) hat kürzlich diese Kräfte berechnet; er erhält Werte, die ausgezeichnet

1) Z. Physik 63, 245 (1930); Z. physikal. Chem. B 11, 222 (1930).

stimmen. Außerdem sind diese Kräfte überlagerbar, d. h. die Kraftwirkung zwischen zwei Molekülen wird durch das Hinzukommen eines dritten Moleküls nicht verändert. Bei induzierten Dipolen ist das nicht so; wir sahen ja schon früher (vgl. § 19 u. 23), daß die bei einseitiger Einwirkung eines Ions (oder Dipols) auf ein Ion, Atom oder Molekül gewonnene Polarisationsenergie viel größer ist, als wenn mehrere Ionen (oder Dipole) das in Frage kommende Ion, Atom oder Molekül symmetrisch umgeben. Hier lag ebenfalls eine ernste Schwierigkeit für die Anwendung der Debye'schen Theorie auf Flüssigkeiten, die in der London'schen Theorie wegfällt.

In der von London für diese Wechselwirkungsenergie gegebenen Formel tritt nun als entscheidender Faktor ebenfalls die Polarisierbarkeit auf. Wir werden daher im folgenden den Einfluß der Polarisierbarkeit auf die Flüchtigkeit von Molekülgittern zu diskutieren haben.

Bei einer Verbindung wie CCl_4 haben wir es nur mit der Polarisierbarkeit der Chlorionen zu tun, da die des Zentralions sehr klein ist (§ 17). Die mittlere Polarisierbarkeit $\overline{\alpha}$ ist also

$$\overline{\alpha} = \frac{4\,\alpha_{Cl}\,N}{V_{CCl_4}}$$

Hieraus ergibt sich, daß die Verdampfungswärme der Polarisierbarkeit der Anionen parallel geht; sie muß also steigen, wenn an Stelle eines wenig polarisierbaren Ions ein stärker polarisierbares eingeführt wird; denn auch bei Molekülgittern (bzw. Molekülschmelzen) nimmt die Polarisierbarkeit immer stärker zu als das Molekularvolumen. Mit steigender Verdampfungswärme verringert sich natürlich die Flüchtigkeit, der Siedepunkt steigt.

Während bei Verbindungen vom Typus XY — und überhaupt bei allen Verbindungen, die als Koordinationsgitter kondensieren (nicht umhüllte Verbindungen) — der Siedepunkt im allgemeinen fällt, wenn wir ein negatives Ion durch ein größeres ersetzen, so steigt er bei dieser Substitution, wenn es sich um Molekülgitter handelt (umhüllte Verbindungen).

Wie wir bereits § 9 S. 35 betonten, kann es aber auch vorkommen, daß eine Verbindung durch das Einführen eines größeren negativen Ions aus einer nicht umhüllten in eine umhüllte Verbindung übergeht. In diesem Falle erhalten wir bei der Verbindung mit dem kleinsten Anion einen sehr hohen Siedepunkt; dann fällt er, wenn wir zum ersten Glied mit Molekülgitter kommen, und steigt dann wieder etwas, wie es für Molekülgitter charakteristisch ist.

Je kleiner das Zentralion ist, desto eher wird dieser plötzliche Abfall der Siedepunkte erfolgen. Nun sind die Siedepunkte der Halogenide von Be, Mg, Ca und Sc zwar nur sehr unvollständig bekannt; man erkennt die angegebenen Regelmäßigkeiten aber doch deutlich

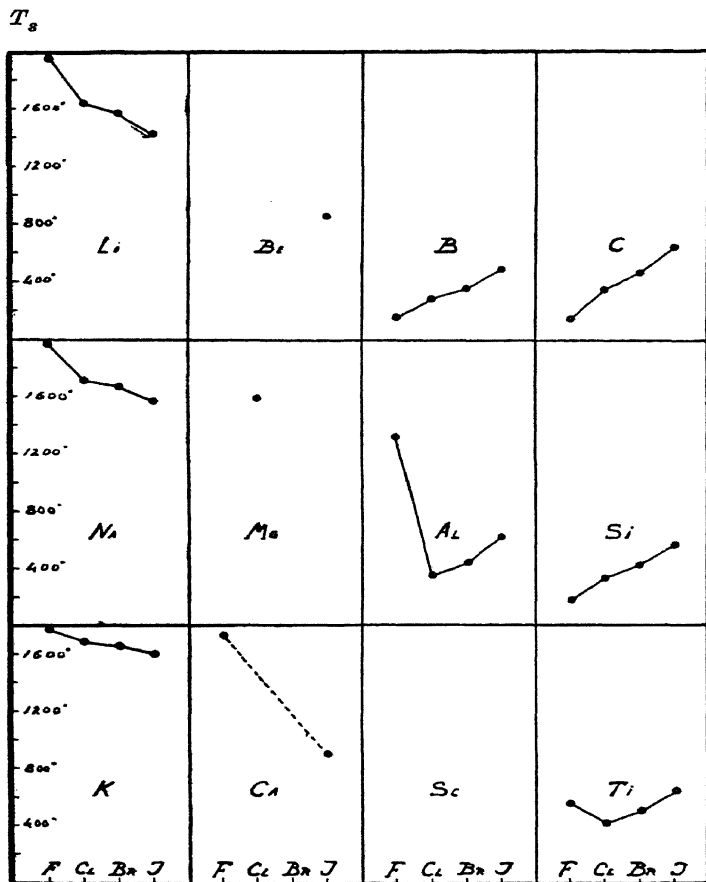



Fig. 41.

aus Fig. 41, in der die Siedepunkte T_s der ersten vier Elemente aus den drei ersten Perioden angegeben sind. Höchstwahrscheinlich findet der Übergang vom Koordinations- zum Molekülgitter in der ersten

Periode beim Beryllium statt, in der zweiten beim Aluminium[1]), in der dritten beim Titan. Ein gleiches Bild ergeben die Halogenide, deren Zentralionen 18 Außenelektronen besitzen; hier sind aber die Siedepunkte noch unvollständiger bekannt, so daß wir von ihrer Wiedergabe absehen.

Die besprochene Eigentümlichkeit im Verlauf der Siedepunkte bleibt, wie wir bereits in § 9 bemerkt haben, nicht auf die Halogenide beschränkt. Auch bei den Oxyden und Sulfiden fallen die Siedepunkte, wenn wir von den Oxyden zu den Telluriden übergehen (Koordinationsgitter); seltener finden wir steigende (Molekülgitter); denn die bekannten Verbindungen dieser Gruppe enthalten pro Metallion meist nicht mehr als zwei negative Ionen, so daß die Mehrzahl dieser Verbindungen zu den nicht umhüllten gehört. Es ist also im allgemeinen zu erwarten, daß das Oxyd eines Elements weniger flüchtig ist als das Sulfid.

Beispiele für steigende Siedepunkte (d. h. also Molekülgitter) finden wir in Tabelle 20.

Tabelle 20.

Verb.	Kp.	Verb.	Kp.	Verb.	Kp.
CO_2	—78,5	P_2O_3	173	$POCl_3$	107
COS	—47	P_2S_3	490	$PSCl_3$	125
CS_2	+46				
CSSe	+84				

Auch hier ist natürlich — wie bei den Al-Halogeniden — der Übergang von einer Gitterklasse in die andere möglich; so scheint in der Reihe $B_2O_3 \rightarrow B_2S_3 \rightarrow B_2Se_3$ nach Sabatier[2]) ein Siedepunktsminimum beim Sulfid zu liegen.

§ 26. Der Einfluß von Dipolen; die halogenisierten Kohlenwasserstoffe.

Bisher haben wir bei den Molekülgittern nur solche Fälle betrachtet, bei denen die Moleküle eine sehr hohe Symmetrie besitzen, also nur ein Feld sehr geringer Stärke geben. Nun haben wir aber

1) Beim $AlCl_3$ sind die Verhältnisse besonders interessant; der Übergang findet hier beim Schmelzen statt. Festes $AlCl_3$ besitzt Koordinations- bzw. Schichtengitter, das geschmolzene besteht aus Einzelmolekülen; Näheres siehe W. Biltz u. A. Voigt, Z. anorg. u. allgem. Chem. **126**, 39 (1923).

2) Bull. Soc. Chim. biol. Paris (3) **6**, 206 (1891).

S. 141 bereits besprochen, daß weitere Kräfte auftreten, wenn das Einzelmolekül elektrisch stark unsymmetrisch gebaut ist und daher eine starke Feldwirkung auf die Nachbar-Moleküle ausübt. Bei Dipolmolekülen wird man den Einfluß des permanenten Dipols um so stärker merken, je größer die Dipolwirkungen und je kleiner der nicht von den Dipolen herrührende Anteil der van der Waals'schen Kräfte ist. Diese letzteren wachsen mit der Polarisierbarkeit, die ersteren dagegen sind um so stärker, je größer das permanente Moment ist und je näher der Dipol der Oberfläche des Moleküls liegt.

Diese Erwartungen finden wir bei den in Tabelle 21 verzeichneten Wasserstoffverbindungen und den sich anschließenden Edelgasen sehr gut bestätigt.

Tabelle 21.

CH_4 6,55 0 — 161°	NH_3 5,61 1,5 — 33°	H_2O 3,76 1,85 + 100°	HF (1,9) (~ 2) + 20°	Ne 1,00 0 — 246°
SiH_4 — 0 — 112°	PH_3 11,5 0,55 — 86°	H_2S 9,57 0,93 — 60°	HCl 6,67 1,03 — 85°	Ar 4,20 0 — 186°
GeH_4 — 0 — 90°	AsH_3 — 0,15 — 55°	H_2Se — ~ 0,4 — 42°	HBr 9,14 0,79 — 67°	Kr 6,37 0 — 151°
SnH_4 — 0 — 52°	SbH_3 — ~ 0,1 — 17°	H_2Te — ~ 0,2 — 2°	HJ 13,7 0,38 — 35°	X 10,4 0 — 109°

In der Tabelle steht unter jedem Stoff die Molekular-Refraktion — die nach S. 91 der Polarisierbarkeit α proportional ist — darunter das permanente Dipolmoment (p. 10^{18}) und schließlich der Siedepunkt (in Celsius-Graden). Man sieht, daß α von oben nach unten und von rechts nach links wächst; dem entspricht, daß die Siedepunkte vom Ne zum Kr, vom HCl zum HJ, vom H_2S zum H_2Te usw. steigen und daß ferner die XH_4-Verbindungen höher sieden als die entsprechenden Edelgase;

hierin drückt sich deutlich der Einfluß der Polarisierbarkeit aus. Daß aber außer α noch ein anderer Faktor die Höhe der Siedepunkte bestimmt, erkennt man aus folgendem: a) NH_3, H_2O und HF sieden höher als PH_3, H_2S und HCl; b) in allen Horizontalen liegen die Siedepunkte bei den Randverbindungen (Edelgase bzw. XH_4) am tiefsten und steigen nach der Mitte zu. Hierin drückt sich der Einfluß der permanenten Dipole p aus, wie man an Hand der Tabelle deutlich verfolgen kann. Es wäre nun aber wiederum falsch, wenn man etwa glauben wollte, daß man nun mit Hilfe der Dipole alles erklären könnte; denn dann müßten in der Reihe HF, HCl, HBr, HJ die Siedepunkte regelmäßig fallen, was nicht der Fall ist. Vielmehr spielt hier beim HF der Dipol p die entscheidende, α eine sehr geringe Rolle; beim HCl kommt p neben α nur noch sehr viel weniger zur Geltung (der Siedepunkt fällt!), und beim HJ überwiegt der Einfluß von α bei weitem, wenn sich auch der Dipol noch darin ausdrückt, daß HJ höher siedet als X und auch als SnH_4. Ähnlich kann man den Anteil, den p und α auf den Siedepunkt haben, auch in den anderen Reihen verfolgen.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen kann man das Verhalten der halogenisierten Methanderivate, die sich sehr merkwürdig verhalten, zum mindesten teilweise verstehen. Bei ihnen steigt nämlich der Siedepunkt um einen konstanten Betrag, wenn man ein Halogen durch ein anderes ersetzt, und zwar völlig unabhängig davon, was noch für Ionen im Molekül enthalten sind. So steigt der Siedepunkt eines Methanderivates um 50^0, wenn man ein Fluorion durch Chlor ersetzt, um $28{,}5^0$, wenn man Chlor durch Brom, und um $40{,}5^0$, wenn man Brom durch Jod ersetzt. Führen wir also etwa im CCl_4 statt der Chlorionen stufenweise Brom ein, so daß wir die Reihe CCl_4, CCl_3Br, CCl_2Br_2, $CCl\,Br_3$, CBr_4 erhalten, und tragen wir die Siedepunkte gegen die Zahl der Bromatome auf, so erhalten wir eine gerade Linie, die ansteigt, weil die Polarisierbarkeit immer größer wird.

Ein sehr regelmäßiges Ansteigen war hier von vornherein zu erwarten; denn diese Verbindungen besitzen kein Dipolmoment, wie unveröffentlichte Messungen von van Arkel und Snoek gezeigt haben; selbst CBr_3F ist dipolfrei.

Die Verhältnisse ändern sich aber, sobald die Verbindung noch Wasserstoff enthält; beim Ersatz von Wasserstoff durch Halogen ist die Siedepunktserhöhung nicht konstant. Man kann aber auch in diesem Falle mit den drei oben angegebenen Werten alle bekannten Siedepunkte der Methanhalogenide berechnen, wenn man den Wert

für jeweils einen der Repräsentanten der Gruppen CX_4, CHX_3, CH_2X_2, CH_3X kennt; hierbei wird eine Genauigkeit von $\pm 1^0$ erreicht[1]).

Mit recht guter Genauigkeit können wir auch unbekannte Siedepunkte extrapolieren; z. B. dürfte der so für CJ_4 gefundene Wert nicht sehr von dem wirklichen abweichen. Beim CF_4 schien allerdings der berechnete Siedepunkt völlig von dem beobachteten abzuweichen; dieser Fall wurde später dadurch erklärt, daß die von Moissan

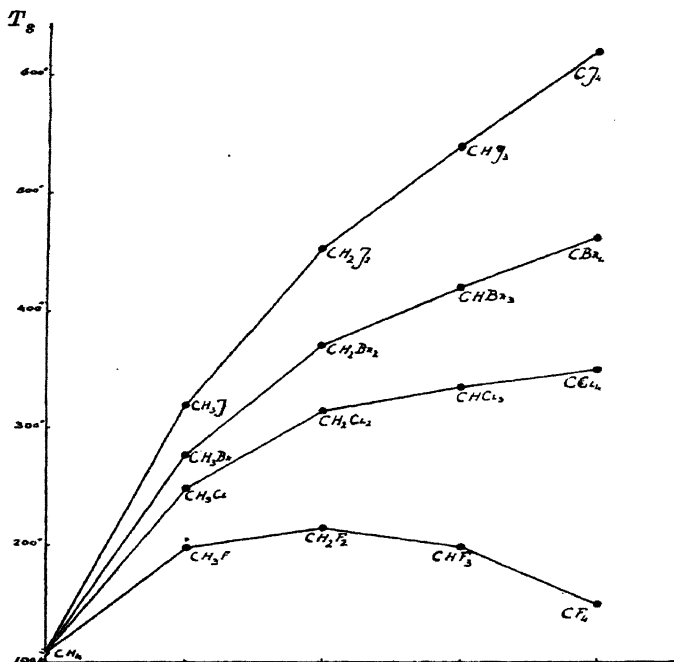



Fig. 42.

beschriebene Verbindung, deren Siedepunkt bestimmt wurde, nicht reines CF_4, sondern ein Gemisch chlorhaltiger Fluoride war[2]). Die Siedepunkte des CH_2F_2 und CHF_3 sind nicht bei gewöhnlichem Druck

1) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Physica 4, 382, 392 (1924); 5, 134 (1925); Rec. trav. chim. 44, 675 (1925).

2) O. Ruff, Z. anorg. u. allgem. Chem. 192, 249 (1930) bestimmte inzwischen den Siedepunkt von CF_4 zu -130^0, während -124^0 extrapoliert wurde.

bestimmt. Sie können aber mittels der Ramsay-Young'schen Regel auf Atmosphärendruck umgerechnet werden, wobei das Ergebnis recht gut mit der oben gegebenen Extrapolation übereinstimmt.

Wie wir bereits sagten, verhalten sich die Methanderivate, die noch Wasserstoff enthalten, anders als die wasserstofffreien. In Fig. 42 (S. 149) sind die Siedepunkte T_s derjenigen Verbindungen, die neben Wasserstoff nur eine Art Halogen enthalten, als Funktion ihres Halogengehaltes dargestellt. Der Verlauf der Siedepunkte ist sehr merkwürdig: Während die Kurven anfänglich stark steigen, wird ihre Neigung mit wachsendem Halogengehalt dauernd kleiner; in der Fluorreihe fällt die Kurve sogar schließlich wieder.

Der merkwürdige Verlauf der Siedepunkte der wasserstoffhaltigen Verbindungen zeigt nun wieder den Einfluß der Dipolmomente. Wir bemerkten bereits in § 21, daß die CH_3Cl-, CH_2Cl_2- und $CHCl_3$-Moleküle Dipole darstellen; der Wasserstoff weicht eben so sehr von den übrigen Halogenen ab, daß bei diesen Körpern die Halogenionen sicher nicht mehr in einem vollkommen regelmäßigen Tetraeder um das Kohlenstoffion angeordnet sind (vgl. dazu auch § 51). Diese Dipole kommen nun wieder um so stärker zur Geltung, je größer p und je kleiner α ist.

Wenn wir also im CH_4 ein Wasserstoff- durch ein Halogenion ersetzen, so wird der Siedepunkt nicht nur infolge der Zunahme der Polarisierbarkeit steigen, sondern auch deshalb, weil die CH_3Cl-Moleküle Dipole sind. Auch bei den folgenden Halogenisierungsstufen liegen Dipolmoleküle vor, so daß die zunehmende Polarisierbarkeit voll zur Geltung kommt. Bei dem letzten Giede, d. h. bei der Bildung von CX_4 aus CHX_3, verschwindet der Dipol aber in allen Reihen, so daß nun das Ansteigen geringer ist als vorher.

Wir ersehen aber ferner aus Fig. 42, daß der Einfluß der Dipole sich in den einzelnen Reihen verschieden stark auswirkt; bei den Fluoriden tritt er sehr deutlich hervor, bei den Jodiden dagegen nur sehr wenig. Ferner gewinnt man den Eindruck, daß dann, wenn noch viel Wasserstoff vorhanden ist, der Einfluß der Dipole viel größer ist als dann, wenn der Wasserstoff schon nahezu ganz ersetzt ist; bei den letzten Schritten drückt sich, abgesehen von der Fluorreihe, das Verschwinden des Dipolmoments nur noch ganz schwach aus.

Dieses Verhalten ist in jeder Weise im Einklang mit der Erwartung. Das permanente Dipolmoment in den CH_3X-, CH_2X_2- und CHX_3-Molekülen ist, wie neuere Messungen[1]) gezeigt haben (vgl.

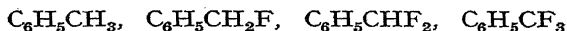
---

1) Vgl. die Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, II. Ergänzungsband, S. 74ff., Berlin 1931.

auch § 51), nahezu unabhängig von der Art des Halogens. Der Einfluß der Polarisierbarkeit ist aber für die einzelnen Halogene sehr verschieden; Fluor ist z. B. nicht viel stärker polarisierbar als Wasserstoff; infolgedessen sind die Siedepunkte von CH_4 und CF_4 nur wenig voneinander verschieden. In der Fluorreihe haben wir also den Einfluß der Dipole auf den Siedepunkt nahezu unverdeckt; die Kurve fällt, ganz wie wir erwarten, nach anfänglichem Steigen wieder ab, weil bei der letzten Stufe das Fallen des Siedepunktes infolge des Verschwindens des Dipols längst nicht durch die geringe Zunahme der Polarisierbarkeit infolge des Ersatzes des letzten Wasserstoffions durch Fluor ausgeglichen wird. Je schwerer aber das Halogen wird und je mehr wir den Wasserstoff durch stark polarisierbare Halogenatome ersetzen, desto mehr wird der Einfluß des permanenten Dipols von dem der Polarisierbarkeit überdeckt.

Das elektrostatische Bild, das wir für die Methanverbindungen entworfen haben, erklärt also qualitativ die Eigentümlichkeiten des in Fig. 42 dargestellten Siedepunktdiagramms recht gut.

Analoge Fälle, in denen durch das Einführen von Fluor in Kohlenwasserstoffe der Siedepunkt erst steigt und dann wieder fällt, sind noch mehr bekannt; z. B. zeigt in der Reihe:

$$C_6H_5CH_3,\quad C_6H_5CH_2F,\quad C_6H_5CHF_2,\quad C_6H_5CF_3$$

der Siedepunkt denselben Verlauf wie bei den Methanderivaten.

Kapitel VIII.

Komplexverbindungen.

§ 27. Bildung komplexer Ionen.

Wir sahen bereits verschiedentlich, daß die Ionen eines Moleküls auf die eines anderen noch starke anziehende oder abstoßende Kräfte ausüben können. Bis jetzt besprachen wir nur die Fälle, in denen beide Moleküle identisch waren. So beschrieben wir z. B. in § 7, wie auf diese Weise aus den Molekülen Kristalle entstehen.

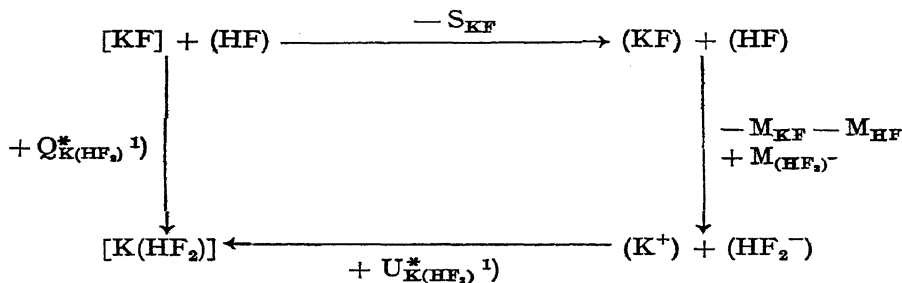
Liegen verschiedene Moleküle $\overset{+}{A}\overset{-}{Y}$ und $\overset{+}{B}\overset{-}{Y}$ in Dampfform vor, so ist es natürlich möglich, daß sich nur AY- an AY-Moleküle und BY- an BY-Moleküle anlagern; dann erhalten wir ein Gemenge von AY- und BY-Kristallen. Es müssen nun aber natürlich zwischen $\overset{+}{A}$ und dem $\overset{-}{Y}$-Ion eines BY-Moleküls und zwischen $\overset{+}{B}$ und dem $\overset{-}{Y}$-Ion eines AY-Moleküls ebenfalls anziehende Kräfte bestehen. Es ist also durchaus möglich, daß sich BY-Moleküle an AY-Moleküle anlagern und umgekehrt. So würde schließlich ein Mischkristall entstehen, d. h. ein AY-Kristall, in dem ein Teil der A-Ionen durch B-Ionen ersetzt ist; dabei können sich natürlich die Ionenabstände ein wenig ändern. Ob nun ein derartiger Mischkristall entsteht oder ob sich ein Gemenge von AY- und BY-Kristallen bildet, hängt davon ab, welches dieser beiden Systeme den kleinsten Energieinhalt (freie Energie) besitzt. Mischkristalle nicht stöchiometrischer Zusammensetzung werden dann besonders leicht gebildet werden, wenn die beiden einzelnen Salze gleiche Kristallstruktur besitzen und wenn ihre Gitterabstände nicht zu stark voneinander abweichen, so daß gewissermaßen die beiden Moleküle noch ungefähr aufeinander passen. Als Beispiel seien KCl und RbCl angeführt.

Bringen wir AY- und BZ-Moleküle zusammen, so kann sich bilden: 1. ein Gemenge von AY- und BZ-Kristallen; 2. ein Mischkristall. Es ist aber 3. auch möglich, daß ein Gemenge von AZ- und BY-Kristallen den kleinsten Energieinhalt besitzt. In diesem Falle werden wir dann

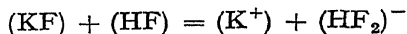
eine *doppelte Umsetzung* erhalten, d. h. es wird eine „chemische Reaktion" eintreten.

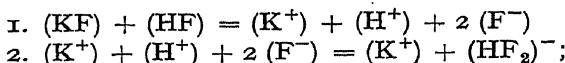
Es ist aber noch eine andere chemische Reaktion möglich; beim Zusammenbringen zweier Molekülsorten $\overset{+\,-}{AY}$ und $\overset{+\,-}{BY}$ kann die Anziehung zwischen den A^+- und Y^--Ionen so sehr über die von B^+ und Y^- vorherrschen, daß die Kombination $\overset{-\,+\,-}{YAY}$ gebildet wird; diese kann dann mit dem B^+-Ion wiederum das Koordinationsgitter eines Salzes bilden, das wir als $B^+(AY_2)^-$ formulieren würden. Wir hätten dann eine *komplexe Verbindung* erhalten, in der $(AY_2)^-$ das *komplexe Ion* darstellt.

Um nachzuweisen, daß auch für diese Komplexbildung unsere bisherigen Vorstellungen ausreichen, müssen wir zeigen, daß sich die experimentell gefundene positive Wärmetönung auch *modellmäßig berechnen* läßt. Dieser Nachweis ist schwer streng durchzuführen; denn es handelt sich bei allen derartigen Vorgängen meist nur um *kleine* Wärmetönungen beim Gesamtprozeß, die bei einem Kreisprozeß als *Differenz sehr großer* Energieänderungen auftreten. Ist die Berechnung einer dieser Teilreaktionen auch nur um wenige Prozente falsch, so kann die aus dem Kreisprozeß ermittelte Energieänderung des Gesamtprozesses sogar dem Vorzeichen nach falsch sein. Wir können es aber an einem einfachen, allerdings sehr schematischen Beispiel wenigstens *plausibel* machen, daß die Komplexbildung unter Energieabgabe erfolgt.

Dazu denken wir uns den nachstehenden Kreisprozeß:

1) Die Bezeichnung Q^* bedeutet, daß es sich um die Bildungswärme aus [KF] + (HF) handelt, nicht aus [K], ½ (H_2) und (F_2); dementsprechend steht U^* im Gegensatz zu U, der bei der Bildung aus (K^+), (H^+) + 2 (F^+) freiwerdenden Gitterenergie.

Wir gehen von festem KF und gasförmigem HF aus. Durch Zuführen von S_{KF} erhalten wir beide Moleküle im gasförmigen Zustand. Da das H^+-Ion sehr klein ist, zieht es das zugehörige F^--Ion viel stärker an als das K^+-Ion sein F^--Ion; denn nach Tabelle 3 (S. 36) ist das K^+-Ion etwa ebenso groß wie das F^--Ion, während wir uns das elektronenlose H^+-Ion punktförmig vorstellen können. Den Vorgang

$$(KF) + (HF) = (K^+) + (HF_2)^-$$

wollen wir uns in zwei Reaktionen zerlegt denken:

$$1.\ (KF) + (HF) = (K^+) + (H^+) + 2\,(F^-)$$
$$2.\ (K^+) + (H^+) + 2\,(F^-) = (K^+) + (HF_2)^-;$$

bei 1. haben wir $M_{KF} + M_{HF}$ aufzuwenden; bei 2. gewinnen wir die „Komplexenergie"[1] $M_{(HF_2)^-}$ von $(HF_2)^-$. Berücksichtigen wir nur die Coulomb'sche Anziehung zwischen den Ionen, sehen wir also von der Born'schen Abstoßung und der Polarisation ab, so ist die für 1. aufzuwendende Energie

$$M_{KF} + M_{HF} = \frac{e^2}{2r} + \frac{e^2}{r} = \frac{3e^2}{2r};$$

dabei bedeutet r den Radius des F^-- bzw. des K^+-Ions.

Bildet sich nun das einfach negativ geladene komplexe Ion $(HF_2)^-$, so müssen wir berücksichtigen, daß die zwei F^- einander abstoßen; die gewonnene Komplexenergie des $(HF_2)^-$-Ions beträgt also

$$M_{(HF_2)^-} = 2 \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{2r} = \frac{3e^2}{2r},$$

$M_{(HF_2)^-}$ ist also ebenso groß[2] wie die Summe der Molekülenergien der beiden Gasmoleküle, von denen wir ausgingen. Der Ausdruck: $-M_{KF} - M_{HF} + M_{(HF_2)^-}$ wird also Null. Nun wird aber das komplexe $(HF_2)^-$-Ion durch das K^+-Ion angezogen, und wir erhalten das Salz $K(HF_2)$; dabei wird dessen Gitterenergie $U^*_{K(HF_2)}$ frei. Die bei der Bildung von $[K(HF_2)]$ aus $[KF] + (HF)$ insgesamt gewonnene Energie $Q^*_{K(HF_2)}$ ist also angenähert $U^*_{K(HF_2)} - S_{KF}$; da $U^*_{K(HF_2)}$ erheblich größer ist als S_{KF}, so ist die Bildungswärme von $K(HF_2)$ (bei $T = 0^0$) positiv.

Hätten wir an Stelle des K^+-Ions ein größeres positives Ion gewählt, so würde schon die Komplexenergie des komplexen Ions allein

---

1) Der Ausdruck „Komplexenergie" entspricht völlig dem Begriff Molekülenergie; wir wollen daher für die Komplexenergie der Einfachheit halber ebenfalls das Symbol M benutzen.

2) Durch Berücksichtigung der Polarisation würden sich die Energieverhältnisse allerdings noch etwas verschieben.

größer sein als die Summe der Molekülenergien der gasförmigen Ausgangsstoffe. $U^*_{Me(HF_2)}$ und S_{MeF} werden in diesem Falle kleiner, aber die Differenz dieser beiden Größen ändert sich nicht sehr stark; beim CsF und RbF wird also die Reaktion mit HF leichter erfolgen. Da die Additionsverbindungen mit dem Halogenwasserstoff bei Vergrößerung des Quotienten $\frac{r_{Kation}}{r_{Anion}}$ also beständiger werden, ist zu erwarten, daß sie bei Verkleinerung dieses Quotienten, d. h. bei Vergrößerung von r_{Anion}, unbeständiger werden. Tatsächlich sind nun auch nur die Alkali-Bifluoride bekannt; entsprechende Verbindungen der übrigen Halogenide bestehen nicht.

Typen von aus Ionen gebildeten Komplexen.

In dem komplexen $(HF_2)^-$-Ion können wir das H^+-Ion als den zentralen Bestandteil, als das „Zentralion“, betrachten, um das herum die anderen Bestandteile des komplexen Ions angeordnet sind. Der allgemeine Ausdruck ist AY_p; ist hierin A n-fach positiv und jedes der Y-Ionen m-fach negativ, so beträgt die Gesamtladung des komplexen Ions $(mp - n)$.

Wir wollen einige Beispiele folgen lassen:

I. Zentralion einfach positiv:

a)	Typus AY:	$(CuS)^-$;	z. B. in der Verbindung	$K(CuS)$
b)	„ AY_2:	$(HF_2)^-$;	„ „ „ „ „	$K(HF_2)$
c)	„ AY_3:	$(CuCl_3)^{2-}$;	„ „ „ „ „	$K_2(CuCl_3)$

II. Zentralion zweifach positiv:

a)	Typus AY_2:	$(BeO_2)^{2-}$;	z. B. in der Verbindung	$K_2(BeO_2)$
b)	„ AY_3:	$(MgCl_3)^-$;	„ „ „ „ „	$K(MgCl_3)$
c)	„ AY_4:	$(BeF_4)^{2-}$;	„ „ „ „ „	$K_2(BeF_4)$
d)	„ AY_6:	$(CdCl_6)^{4-}$;	„ „ „ „ „	$K_4(CdCl_6)$

III. Zentralion dreifach positiv:

a)	Typus AY_2:	$(BO_2)^-$;	z. B. in der Verbindung	$K(BO_2)$
b)	„ AY_3:	$(BO_3)^{3-}$;	„ „ „ „ „	$H_3(BO)_3$
c)	„ AY_4:	$(BF_4)^-$;	„ „ „ „ „	$K(BF_4)$
d)	„ AY_6:	$(AlF_6)^{3-}$;	„ „ „ „ „	$K_3(AlF_6)$

IV. Zentralion vierfach positiv:

a)	Typus AY_3:	$(CO_3)^{2-}$;	z. B. in der Verbindung	$K_2(CO_3)$
b)	„ AY_4:	$(SiO_4)^{4-}$;	„ „ „ „ „	$K_4(SiO_4)$
c)	„ AY_6:	$(SiF_6)^{2-}$;	„ „ „ „ „	$K_2(SiF_6)$

V. Zentralion fünffach positiv:

a) Typus AY_3: $(NO_3)^-$; z. B. in der Verbindung $K(NO_3)$
b) „ AY_4: $(PO_4)^{3-}$; „ „ „ „ „ $K_3(PO_4)$
c) „ AY_6: $(TaF_6)^-$; „ „ „ „ „ $Na(TaF_6)$

VI. Zentralion sechsfach positiv:

Typus AY_4: $(SO_4)^{2-}$; z. B. in der Verbindung $K_2(SO_4)$

VII. Zentralion siebenfach positiv:

Typus AY_4: $(MnO_4)^-$; z. B. in der Verbindung $K(MnO_4)$.

Bisher haben wir durchweg solche Beispiele angeführt, in denen alle Y-Ionen des komplexen AY_p-Ions untereinander gleich sind. Das ist natürlich nicht notwendig; so können wir uns in dem in VI erwähnten Beispiel eins der Sauerstoffionen durch das ebenfalls zweifach negativ geladene Schwefelion ersetzt denken und erhalten so das Thiosulfat: $Na_2\left(S{}^{O_3}_{S}\right)$. Hier ist also an das S^{6+}-Ion mit Neonkonfiguration ein S^{2-}-Ion mit Argonkonfiguration angelagert. Einen solchen Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel sehen wir auch sehr schön beim Molybdän und Wolfram; bei dem letztgenannten Element ist die gesamte Verbindungsreihe: $K_2(WO_4)$, $K_2(WO_3S)$, $K_2(WO_2S_2)$, $K_2(WOS_3)$, $K_2(WS_4)$ bekannt.

Ein zweifach negatives Sauerstoffion können wir uns auch durch ein einfach negatives Fluorion ersetzt denken. Wir erhalten dann das komplexe $\left(S{}^{O_3}_{F}\right)^-$-Ion, das nun, als Ganzes betrachtet, nicht mehr doppelt negativ ist wie das Sulfation, sondern nur einfach negativ. Das genannte Ion kommt in der Fluorsulfonsäure und ihren Salzen vor, z. B. im $\left(K\left[S{}^{O_3}_{F}\right]\right)$.

Wenn alle Y-Ionen einfach negativ sind, so ist ein komplexes AY_6-Anion, in dem A sechsfach positiv oder noch höher geladen ist, natürlich nicht mehr möglich. Da nun, von seltenen Ausnahmefällen abgesehen, bei der Bildung komplexer Ionen die Anzahl der um das Zentralion angeordneten Ionen (die Koordinationszahl) den Betrag sechs nicht überschreitet (vgl. § 28), so sind komplexe Anionen derartig hoch geladener Zentralionen im allgemeinen nur dann möglich, wenn wenigstens ein Teil der Y-Ionen mindestens doppelt negativ geladen ist.

Sind andererseits, wie z. B. in den Sauerstoffkomplexen, alle Y-Ionen doppelt negativ, so ist die Koordinationszahl im allgemeinen nicht höher als vier. Bei AY_6-Ionen mit sechsfach positiv geladenem A werden die Y-Ionen also im allgemeinen zum Teil einfach, zum Teil doppelt geladen sein. Als Beispiele führen wir an: $Na_2(WO_2F_4)$, $(NH_4)_3(WO_3F_3)$ und die entsprechenden Molybdänverbindungen.

Als eins der seltenen Beispiele mit sechsfach positiv geladenem Zentralion und sechs gleichen Y-Ionen nennen wir die Orthotellursäure H_6TeO_6.

Auch achtfach positive Zentralionen kommen vor; die Y-Ionen sind dabei teils einfach, teils doppelt, ja sogar dreifach negativ geladen. Als Beispiel nennen wir $Cs_2\left(Os\genfrac{}{}{0pt}{}{O_4}{F_2}\right)$ und $K\left(Os\genfrac{}{}{0pt}{}{O_3}{N}\right)$.

Das dreifach negative Stickstoffion kommt übrigens auch in anderen Fällen als koordiniertes Ion vor, so z. B. beim $K_2\left(Os\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{Cl_5}\right)$ mit sechsfach positiv geladenem Osmiumion.

Wir sagten bereits früher, daß bei einfach geladenen koordinierten Ionen die Koordinationszahl sechs fast niemals überschritten wird. Es sind allerdings Salze bekannt, bei denen man zunächst vermuten könnte, daß die Koordinationszahl sieben oder acht sei, z. B. K_3ZrF_7, H_4PbF_8 usw. Ob aber in diesen Fällen wirklich sieben bzw. acht Fluorionen an das Zentralion angelagert sind, ist beim H_4PbF_8 zum mindesten fraglich; beim K_3ZrF_7 ist durch Röntgenanalyse festgestellt, daß um das Zirkonion nur sechs Fluorionen angeordnet sind und daß das siebente Fluorion einen besonderen Platz einnimmt (vgl. § 32). Ferner haben wir bei unseren Beispielen keinen Fall mit der Koordinationszahl fünf erwähnt; es ist nämlich zweifelhaft, ob bei den Verbindungen, deren Formel auf diese Koordinationszahl schließen läßt, wirklich fünf Ionen um das Zentralion angeordnet sind[1]).

Fälle, in denen durch Koordination von zweifach negativen Ionen die Koordinationszahl vier überschritten wird, sind selten. Oben nannten wir als Beispiel bereits die Orthotellursäure. Ein anderes Beispiel ist die Perjodsäure: $H_5(JO_6)$. Im Argyrodit $Ag_4(GeS_6)$, dem Mineral, in dem das Germanium entdeckt wurde, sind vielleicht sechs Schwefelionen an ein vierfach positives Germaniumion angelagert. Analoge Verbindungen kennt man beim Zinn und Platin.

1) Vgl. u. a. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen. 2. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1924, S. 286f.

An Stelle einfacher Ionen können sich auch komplexe Ionen als Ganzes an ein Zentralion anlagern und so einen Komplex höherer Ordnung bilden. Als Beispiele können wir viele „Doppelsulfate" anführen[1]), wie u. a. $Na_3\{Fe(SO_4)_3\}$; hier sind komplexe $(SO_4)^{--}$-Ionen um das Fe^{+++}-Ion angeordnet; ferner können auch komplexe Ionen neben einfachen vorkommen, wie z. B. die Verbindung $\left\{Mg{(PO_4)_2 \atop F_2}\right\} Mg_3$, der Wagnerit, zeigt.

In dem letztgenannten Beispiel tritt das Mg^{++}-Ion sowohl als Zentralion des negativen Komplexes als auch als Kation des komplexen Salzes auf. Es sind auch viele Verbindungen bekannt, in denen diese beiden Funktionen von Ionen desselben Metalls, aber verschiedener Wertigkeit, erfüllt werden. Als Beispiel sei $Tl_3(TlCl_6)$ genannt, in dem das Thalliumion im Komplex dreifach positiv geladen ist, die anderen Thalliumionen dagegen nur einfach; ferner $Pb_2(PbO_4)$, Mennige, mit vierfach geladenem Blei innerhalb, zweifach positiven Pb-Ionen außerhalb des Komplexes. Weitere Beispiele sind Fe_3O_4 und Co_3S_4, deren Struktur sich aus der Röntgenanalyse (§ 32, Tabelle 25) zu $Fe_2(FeO_4)$ bzw. $Co_2(CoS_4)$ ergibt.

§ 28. Die Koordinationszahl.

Wenn einfach negativ geladene Ionen an ein Zentralion angelagert sind, so ist die am meisten vorkommende Koordinationszahl sechs; von doppelt negativ geladenen Ionen können meist nur vier um ein Zentralion angeordnet werden. Man wird sich nun fragen, welche Faktoren diese Zahl beherrschen. Zur Lösung dieser Frage werden sowohl die geometrischen Verhältnisse berücksichtigt werden müssen (vgl. z. B. die Goldschmidt'sche Ableitung der Kristalltypen der einfachen Verbindungen (§ 11)), als besonders auch die energetischen. Diesen zweiten Einfluß legte Kossel in seiner grundlegenden Arbeit über Molekülbildung zum ersten Male klar, indem er berechnete, welche Energie bei dem Zusammentreten entgegengesetzt geladener Ionen zu komplexen Ionen gewonnen wird. Er ging dabei von sehr einfachen Voraussetzungen aus, indem er alle Ionen als gleich große, undeformierbare Kugeln annahm und nur Coulomb'sche Anziehung und Abstoßung berücksichtigte. Trotz dieser sehr groben Schematisierung kommt man zu recht guten Resultaten.

Für eine derartige Berechnung müssen wir zunächst irgendwelche Annahmen über die räumliche Anordnung der Ionen machen. Wie

1) Daß es sich hier im festen Zustande wirklich um ein Komplexsalz handelt, folgt aus der Röntgenanalyse, vgl. § 32 S. 176.

wir in § 5 und 21 sahen, ist bei Koordinationszahlen über drei der Energieinhalt bei räumlicher Verteilung der koordinierten Ionen kleiner als bei ebener Anordnung. Vier Ionen werden also tetraedrisch um ein Zentralion angeordnet sein — nicht in einem Viereck[1]) — sechs Ionen oktaedrisch usw. Die energetische Anschauungsweise kommt hier zu denselben Resultaten wie die bekannten Untersuchungen Werners.

Nehmen wir mit Kossel an, daß der Radius des Zentralions r gleich dem der angelagerten Ionen ist, so wird bei der tetraedrischen Anlagerung von vier negativen Ionen an ein vierfach geladenes Zentralion die nachstehende Energie gewonnen:

$$4 \cdot \frac{4e^2}{2r} - 6 \cdot \frac{a^2}{\frac{4}{3} r \sqrt{6}} = 6{,}16 \frac{e^2}{r}.$$

Werden sechs einfach negativ geladene Ionen um ein vierfach positives Zentralion mit gleichem Radius gelagert, so ist die gewonnene Energie $7{,}00 \frac{e^2}{r}$; bei acht Ionen beträgt sie $6{,}12 \frac{e^2}{r}$. Bringt man also ein vierwertig positiv geladenes Zentralion mit einem Überschuß von einfach geladenen, negativen Ionen des gleichen Radius zusammen, so wird die größte Energie bei der Anlagerung von sechs Ionen gewonnen werden.

Auf diese Weise findet Kossel[2]), daß bei Anlagerung von einfach geladenen Ionen bei folgenden Koordinationszahlen die größte Energie gewonnen wird:

bei	zweifach	geladenem	Zentralion	4
,,	dreifach	,,	,,	4
,,	vierfach	,,	,,	6
,,	fünffach	,,	,,	8

Hierbei wird — wie erwähnt — immer vorausgesetzt, daß der Radius des Zentralions gleich dem der angelagerten Ionen ist.

Sind doppelt geladene negative Ionen um ein Zentralion gelagert, so erhält man die folgenden Zahlen:

bei	doppelt	geladenem	Zentralion	2
,,	dreifach	,,	,,	3
,,	vierfach	,,	,,	4
,,	fünffach	,,	,,	4
,,	sechsfach	,,	,,	4
,,	siebenfach	,,	,,	6
,,	achtfach	,,	,,	6

1) Vgl. aber S. 182.

2) W. Kossel, Ann. Phys. 49, 229 (1916).

Bedenkt man die sehr starke Schematisierung des theoretischen Ansatzes, so ist die Übereinstimmung — vor allem der letztgenannten Zahlen — mit den experimentellen Ergebnissen als sehr befriedigend zu bezeichnen. Ganz in Übereinstimmung mit der Rechnung zeigt die Erfahrung, daß die Koordinationszahl vier den Vorzug hat, solange die Ladung des Zentralions nicht kleiner ist als vier; sonst treten kleinere Koordinationszahlen auf (K_2BeO_2, K_3AlO_3); bei sehr hoch geladenem Zentralion kann auch die Koordinationszahl sechs vorkommen (H_5JO_6, H_6TeO_6).

Die Koordinationszahlen fünf und sieben kommen in dieser Berechnung nicht vor; Kossel vermutet nämlich, daß der elektrostatische Energieinhalt von Systemen, bei denen fünf oder sieben Ionen in einer weniger symmetrischen Anordnung um ein Zentralion liegen würden, immer größer sein würde, als wenn vier und sechs bzw. sechs und acht Ionen koordiniert sind, so daß also z. B. $[MeX_5]^{2-}$-Ionen sich in $[MeX_4]^{1-}$- und $[MeX_6]^{3-}$-Ionen disproportionieren müßten. Die Richtigkeit dieser von Kossel nicht näher begründeten Hypothese ist dann auch bald darauf in gleich zu besprechenden Untersuchungen von Hüttig und v. Sanden bzw. Hüttig und Straubel mathematisch bewiesen worden.

Nun sind tatsächlich die Radien der Ionen nicht gleich, wie wir es bis jetzt angenommen hatten. Hierdurch wird aber grundsätzlich nichts an der Berechnung geändert; Schwierigkeiten treten erst auf, wenn ein bestimmter kritischer Wert des Radienverhältnisses der beiden Ionenarten überschritten wird, weil dann die geometrischen Verhältnisse von entscheidender Bedeutung werden. Ist in einem komplexen AY_3-Ion das Verhältnis zwischen den Radien der Y-Ionen und dem des A-Ions $\left(\frac{r_Y}{r_A}\right)$ 6,46, so berühren die Y-Ionen nicht nur das A-Ion, sondern auch einander. Wird das Radienverhältnis noch größer, so können die Y-Ionen nicht mehr so dicht an das A-Ion heran, daß sie es berühren, weil sie sich gegenseitig hindern. Es muß dann bei der Bildung des komplexen AY_3-Ions aus einem AY_2-Molekül und einem Y-Ion der Abstand A—Y vergrößert werden; bei der Bildung eines solchen komplexen Ions wird daher weniger Energie frei als bei einem Komplex mit Kontakt der Anionen und Kationen (Magnus)[1]. G. F. Hüttig und H. v. Sanden[2])

1) Magnus, Z. anorg. u. allgem. Chem. 124, 288 (1922). Diese Betrachtung, die übrigens die historisch ältere ist (vgl. Anm. S. 45), entspricht vollkommen der über die Stabilität der verschiedenen Gittertypen.

2) G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allgem. Chem. 114, 24 (1920); eine Erweiterung findet sich bei Hüttig u. Straubel, Z. anorg. u. allgem. Chem. 142, 133, 135 (1925).

konnten zeigen, daß bei einem Radienverhältnis, bei dem noch gerade fünf Ionen so um ein Zentralion angeordnet werden können, daß sie dieses berühren, auch sechs Ionen, die diese Bedingung erfüllen, Platz finden können. Dies erklärt, warum die Koordinationszahl fünf wahrscheinlich überhaupt nicht, oder zum mindesten nur selten vorkommt. Das Fehlen der Koordinationszahl sieben hat nach Hüttig und Straubel die gleiche Ursache.

Dieses kritische Radienverhältnis ist um so kleiner, je mehr Ionen koordiniert sind; die nach der Zusammenstellung S. 159 energetisch möglichen hohen Koordinationszahlen — acht für einfach geladene negative Ionen und ein fünffach oder höher geladenes Zentralion, bzw. sechs für doppelt negativ geladene Ionen und ein sieben- oder achtfach geladenes Zentralion — werden also nur dann vorkommen können, wenn die Zentralionen relativ groß sind.

Die maximale Koordinationszahl hängt also nicht nur von der Ladung, sondern auch von der Größe des Zentralions ab[1]; bei einem kleinen Zentralion nimmt die Koordinationszahl geringere Werte an als bei einem größeren Zentralion gleicher Ladung. So können um das kleine, dreifach positive Borion nur vier Fluorionen herumgelagert werden (KBF_4), um das größere Aluminiumion dagegen sechs (K_3AlF_6). Um das kleine Kohlenstoffion finden maximal vier einfach negativ geladene Ionen Platz (CF_4, CCl_4); Halogenkomplexe wie $[CCl_6]^{2-}$ kommen nicht vor. Ferner können an ein C^{4+}-Ion maximal drei doppelt geladene negative Ionen gebunden werden (K_2CO_3, K_2CS_3). An das größere Siliziumion können aber bereits sechs Fluorionen (K_2SiF_6) und vier Sauerstoffionen (K_4SiO_4) angelagert werden. Dagegen können nur vier Chlorionen gebunden werden, weil diese viel größer sind; sechs Chlorionen kann erst das noch größere, vierfach positiv geladene Zinnion anlagern (K_2SnCl_6).

Ganz ähnliches finden wir bei den fünffach geladenen Zentralionen. Stickstoff kann nur drei Sauerstoffionen anlagern (KNO_3), Phosphor dagegen bereits vier (K_3PO_4). In ganz ähnlicher Weise lassen sich vier Schwefelionen um ein fünfwertiges Phosphorion herum nicht unterbringen, wohl aber um das größere Antimonion (K_3SbS_4).

§ 29. Komplexbildung durch Anlagerung von Dipol-Molekülen.

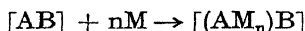
In Kapitel V lernten wir Moleküle kennen, welche infolge ihres unsymmetrischen Baues permanente Dipole besitzen. Werden solche Dipolmoleküle einem Ion genähert, so werden sie angezogen. Hierbei

1) Auf den Einfluß der Größe des Zentralions hat vor allem A. Magnus, Z. anorg. u. allg. Chem. 124, 293 (1922) hingewiesen.

nimmt der Energieinhalt des Systems ab; freie Einzelionen werden also einzelne Dipolmoleküle unter allen Umständen binden. Eine solche Bindung von Dipolmolekülen an Einzelionen liegt z. B. in den verdünnten wäßrigen Salzlösungen vor, auf die wir bei der Besprechung der Hydratation noch näher zurückkommen werden (Kapitel IX).

Bringt man aber ein festes Salz [AB] mit Dipolmolekülen M zusammen, so muß, ehe eine Bindung zwischen dem A-Ion und den M-Molekülen stattfinden kann, das Salz aufgeweitet werden. Man kann sich den Vorgang in Anlehnung an den S. 153 durchgeführten Kreisprozeß so denken, daß man das Salz zuerst in gasförmige Einzelionen überführt; hierfür muß man die Gitterenergie des Salzes [AB] aufwenden. Man gewinnt nun aber andererseits Energie, wenn jedes A-Ion n M-Moleküle bindet, und außerdem, wenn das so gebildete komplexe Ion AM_n, das ja noch die gleiche Ladung trägt wie das A-Ion, mit dem B-Ion ein Salz $[(AM_n)B]$ bildet. Ob nun eine solche Reaktion tatsächlich stattfindet, hängt davon ab, welches von den beiden Systemen $[AB] + nM$ oder $[(AM_n)B]$ den kleinsten Energieinhalt hat.

Es leuchtet ein, daß die bei der Bildung von $[(AM)_nB]$ aus $(AM_n)^{x+}$ und B^{x-} freiwerdende Gitterenergie kleiner ist als die des Salzes [AB]; denn bei gleicher Ladung ist das Volumen des Komplexions AM_n größer als das des A-Ions. Damit die Reaktion

$$[AB] + nM \rightarrow [(AM_n)B]$$

mit positiver Energieabgabe verbunden sein kann, muß also die bei der Bindung von n Dipolmolekülen M an das A-Ion freiwerdende Energie diesen ebengenannten Unterschied der Gitterenergien, der von W. Biltz[1]) sehr treffend als „Aufweitungsarbeit" bezeichnet wurde, übertreffen. Diese Aufweitungsarbeit ist um so erheblicher, je größer das Volumen des Dipolmoleküls M ist; außerdem nimmt, gleiche Größe des Dipolmoments vorausgesetzt, auch die bei der Bildung der $(AM_n)^{x+}$-Komplexe freiwerdende Energie mit zunehmendem Volumen von M ab, weil dann auch die Entfernung des Dipolmittelpunktes vom Zentrum des A-Ions verhältnismäßig groß sein wird. Infolgedessen wird diese ganze Art von Komplexbildung in der Hauptsache nur bei Dipolmolekülen mit kleinem Volumen vorkommen.

Ferner ist ohne weiteres erkennbar, daß ein großes Dipolmoment des M-Moleküls für die Reaktion günstig ist.

---

1) W. Biltz u. H. G. Grimm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 145, 63 (1925); W. Biltz, Naturw. 13, 500 (1925); in ähnlicher Weise hat K. Fajans bereits 1921 den Lösungs- und Ionisierungsvorgang zerlegt; Naturw. 9, 729 (1921); vgl dazu auch Kapitel IX.

Die Moleküle Wasser und Ammoniak erfüllen die obengenannten Bedingungen in jeder Weise, und in der Tat sind ja auch Ammoniakate und Hydrate von sehr vielen Verbindungen bekannt.

Das Vorstehende bedarf aber noch einer Ergänzung. Die Aufweitungsarbeit nimmt zwar mit zunehmendem Volumen des Dipolmoleküls M immer zu; die bei der Anlagerung von M an A freiwerdende Energie ist jedoch — gleiches Dipolmoment vorausgesetzt — nicht eindeutig von der Größe von M abhängig. Sie kann nämlich trotz großen Volumens von M sehr groß sein, wenn der Dipol in M sehr unsymmetrisch liegt, so daß dieser Dipol trotz der Größe von M sehr dicht an das A-Ion herankommen kann. So können viele organische Hydroxylverbindungen und Amine trotz ihres großen Volumens Komplexe bilden, weil hier die Dipole (OH- bzw. NH_2-Gruppe) sehr unsymmetrisch liegen.

Die Stabilität dieser Komplexe wird aber doch im allgemeinen kleiner sein als die der Hydrate oder Ammoniakate, weil die Aufweitungsarbeit sehr groß ist. So ist z. B. die Bildungswärme von $[Li(NH_3)_3]Cl$ größer als die der entsprechenden Verbindungen mit Methylamin oder Dimethylamin. Die betreffenden Werte sind:

$[Li\{NH_3\}_3]Cl$	34,5 kcal (vgl. auch § 33)
$[Li\{NH_2CH_3\}_3]Cl$	34,4 kcal[1])
$[Li\{NH(CH_3)_2\}_3]Cl$	24,1 kcal[1])

Ferner seien als Beispiele genannt:

$[Li\{NH_2CH_3\}_2]Cl$	23,8 kcal
$[Li\{NH(CH_3)_2\}_2]Cl$	16,5 kcal
$[Li\{N(CH_3)_3\}_2]Cl$	13,1 kcal.

Daß die Möglichkeit der Komplexbildung nicht nur durch die Größe des Dipolmoments bestimmt wird, erkennt man daran, daß Dipolkomplexe mit Halogenkohlenwasserstoffen als koordiniertem Bestandteil merkwürdigerweise fehlen, obwohl diese im allgemeinen Dipolmomente von der gleichen Größenordnung[2]) besitzen wie Wasser oder Ammoniak. Bei diesen Verbindungen ist das Volumen der Dipolmoleküle verhältnismäßig groß und die Lage der Dipole im Molekül offenbar nicht so unsymmetrisch wie bei den Alkoholen und Aminen. Näher werden diese Stabilitätsverhältnisse im § 33 behandelt.

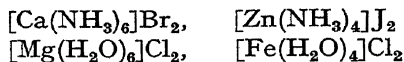
1) A. Simon u. R. Glauner, Z. anorg. u. allgem. Chem. 178, 177 (1929).
2) Vgl. die Tabelle der elektrischen Momente bei P. Debye, Polare Molekeln. S. Hirzel, Leipzig 1929.

Die Koordinationszahl kann bei diesen Dipolkomplexen die verschiedensten Werte annehmen; die Zahlen sechs und vier sind allerdings auch hier am häufigsten. Während die Koordinationszahl eines einfach positiv geladenen Zentralions in Ionenkomplexen im allgemeinen nicht höher ist als drei, kommen bei Dipolkomplexen vielfach höhere Zahlen vor. So fanden Biltz und Hansen[1]) Hexammine und Tetrammine der Alkalihalogenide, von denen wir $[Na(NH_3)_6]J$, $[K(NH_3)_6]J$, $[K(NH_3)_4]J$ nennen wollen. Sechs Moleküle Wasser sind auch im $[K(H_2O)_6]_2S$ an das Kaliumion angelagert, vier an das Natriumion im $[Na(H_2O)_4]_3PO_4$. Als weitere Beispiele mit einfach geladenen Zentralionen seien genannt: $[Au(NH_3)_3]Cl$, $[Li(NH_3)_3]Cl$, $[Na(H_2O)_3]JO_4$. Von zwei-, drei- und vierfach geladenen Zentralionen ist die Zahl der Beispiele überaus groß; wir nennen nur:

zweiwertig positives Zentralion:

$[Ca(NH_3)_6]Br_2$, $[Zn(NH_3)_4]J_2$
$[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, $[Fe(H_2O)_4]Cl_2$

dreiwertig positives Zentralion:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$
$[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ce(H_2O)_6](NO_3)_3$

vierwertig positives Zentralion:

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Th(H_2O)_6](SO_4)_2$

Während also bei Ionenkomplexen mit einfach geladenen Zentralionen die Koordinationszahl sechs nicht vorkommt und bei doppelt geladenen selten ist, sind zahlreiche Dipolkomplexe dieser Zentralionen bekannt, bei denen diese Koordinationszahl erreicht wird. Die Erklärung hierfür ist, wie bereits Magnus[2]) bemerkte, in der geringeren gegenseitigen Abstoßung der Dipole zu suchen. Während bei den Ionenkomplexen sowohl die infolge der Anziehung des Zentralions gewonnene als auch die infolge der gegenseitigen Abstoßung der angelagerten Ionen aufzuwendende Energie umgekehrt proportional mit dem Abstande zwischen den Ionen abnimmt, vermindert sich bei Dipolkomplexen die aus der Anziehung durch das Zentralion herstammende Energie umgekehrt proportional der zweiten Potenz (siehe § 15), die infolge der gegenseitigen Abstoßung der Dipole aufzuwendende Energie aber mit der dritten Potenz des Abstandes. Dazu kommt noch, daß Dipole, im Gegensatz zu den Ladungen, gerichtete

1) W. Biltz u. W. Hansen, Z. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 1 (1923).
2) A. Magnus, Z. anorg. u. allgem. Chem. **124**, 293 (1922).

Größen sind; ihre gegenseitige Abstoßung erreicht dann ein Maximum, wenn sie entgegengesetzt gerichtet auf einer Linie liegen. In Komplexionen sind aber alle Dipole nach dem Zentralion hin gerichtet; infolgedessen bilden sie — zum mindesten wenn die Koordinationszahl größer als zwei ist — Winkel miteinander, die in der Mehrzahl kleiner als 180° sind; die Abstoßung wird dadurch verkleinert. Eine dem § 28 entsprechende energetische Betrachtung zeigt ohne weiteres, daß die Koordinationszahl höhere Werte annehmen kann; denn die Abstoßung nimmt stärker ab als die Anziehung.

Man kann sich weiterhin fragen, ob bei Dipolkomplexen die Koordinationszahl auch höhere Werte als sechs annehmen kann, was ja bei Ionenkomplexen aus energetischen und geometrischen Gründen nur sehr selten vorkommt. Es sind in der Tat zahlreiche Fälle bekannt, in denen mehr als sechs Moleküle Ammoniak gebunden werden. Ephraim[1]) fand, daß schon von Salzen mit zweifach geladenen Metallionen acht Moleküle Ammoniak aufgenommen werden können, besonders dann, wenn das Anion des Salzes sehr groß ist. Wir werden später (§ 33) sehen, daß die Bildung eines Komplexes um irgendein Ion stets um so leichter erfolgt, je größer und niedriger geladen das andere Ion ist. Ephraim benutzte Salze mit großen organischen Anionen; es sind aber auch Fälle bekannt, in denen Halogenide acht Moleküle Ammoniak aufnehmen; u. a. bei den Erdalkali-[2]) oder bei den Bleiverbindungen[3]). Noch mehr Ammoniak kann durch dreifach geladene Zentralionen gebunden werden; so bilden die Trichloride und Tribromide von Al, In und Ga 14-Ammine, die Trijodide sogar 20-Ammine[4]).

Es ist nicht wahrscheinlich, daß sich alle diese NH_3-Moleküle in der gleichen Entfernung vom Zentralion befinden; man wird vielmehr anzunehmen haben, daß nur ein geringer Teil von diesen Dipolmolekülen — je nach der Größe des Kations etwa 3 bis 8 — in einer ersten „Sphäre" liegt, während die anderen eine zweite Hülle bilden werden. Bei den Li-Halogeniden fand W. Biltz[5]) nach der Anlagerung von 3 NH_3-Molekülen beim Chlorid, bzw. von 4 Molekülen beim Bromid

1) F. Ephraim, Ber. **51**, 644 (1918).

2) Vgl. G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allgem. Chem. **123**, 31; **124**, 322; **125**, 269 (1922).

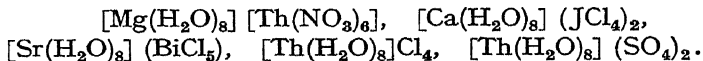
3) Vgl. W. Biltz, u. W. Fischer, Z. anorg. u. allgem. Chem. **124**, 230 (1922); beim $MnCl_2$ gibt es sogar 10- u. 12-Ammine; vgl. W. Biltz u. u. E. Rahlfs, Z. anorg. u. allgem. Chem. **148**, 145 [1925].

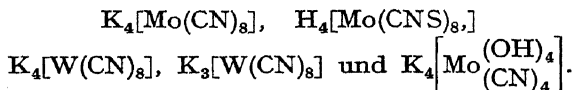
4) Unveröffentlichte Beobachtungen von W. Klemm; vgl. ferner W. Klemm, Z. anorg. u. allgem. Chem. **163**, 240 (1927).

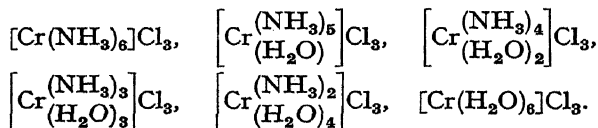
5) W. Biltz u. W. Hansen, Z. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 15 (1923).

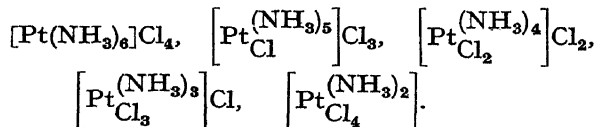
und Jodid eine charakteristische Änderung der Bindungsfestigkeit, die plausibel im Sinne der Bildung einer zweiten NH_3-Hülle um das Li^+-Ion gedeutet wurde.

Auch bei den Hydraten finden sich Koordinationszahlen über sechs. So kann das Magnesiumion acht Moleküle Wasser anlagern; man kennt z. B. $[Mg(H_2O)_8]J_2$ und $[Mg(H_2O)_8]Cl_2$. Namentlich von Salzen mit größeren, insbesondere komplexen Anionen, sind mehr Beispiele bekannt; wir nennen hier:

$$[Mg(H_2O)_8]\,[Th(NO_3)_6],\quad [Ca(H_2O)_8]\,(JCl_4)_2,$$
$$[Sr(H_2O)_8]\,(BiCl_5),\quad [Th(H_2O)_8]Cl_4,\quad [Th(H_2O)_8]\,(SO_4)_2.$$

Es ist bemerkenswert, daß auch bei der Anlagerung solcher Ionen, die außer ihrer Ladung noch ein großes Dipolmoment besitzen (wie Cyan-, Rhodan- und Hydroxylionen), die Koordinationszahl acht ebenfalls vorkommt. Wir nennen einige Beispiele mit vier- und fünffach positiven Molybdän- und Wolframionen:

$$K_4[Mo(CN)_8],\quad H_4[Mo(CNS)_8,]$$
$$K_4[W(CN)_8],\ K_3[W(CN)_8] \text{ und } K_4\left[Mo\begin{matrix}(OH)_4\\(CN)_4\end{matrix}\right].$$

Es versteht sich von selbst, daß Wasser- und Ammoniakmoleküle auch nebeneinander vorkommen können; wir erwähnen nur die Reihe:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\(H_2O)\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Cl_3,$$
$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]Cl_3,\quad [Cr(H_2O)_6]Cl_3.$$

Ferner können Dipolmoleküle und Ionen nebeneinander um ein Zentralion angeordnet sein; vgl. u. a. folgende Reihe:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4,\quad \left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2,$$
$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl,\quad \left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right].$$

In dieser Reihe nimmt die Gesamtladung des komplexen Kations von + 4 bis 0 ab, wie dies überzeugend durch das Fallen der elektrolytischen Leitfähigkeit in wässeriger Lösung belegt wird[1]).

---

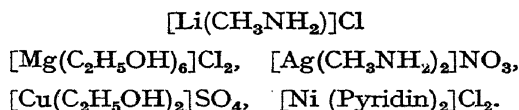
1) Vgl. u. a. Werner's „Neuere Anschauungen" usw., neubearbeitet von P. Pfeiffer, 5. Aufl., S. 43, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1923, und R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl., S. 140. Stuttgart, Ferdinand Enke 1924.

Die an letzter Stelle genannte Verbindung spaltet in wässeriger Lösung praktisch überhaupt keine Ionen ab. Werden noch mehr Chlorionen unter Verdrängung von Ammoniak angelagert, so wird die Ladung des komplexen Ions negativ, es wird also Anion; wir erhalten beispielsweise die Verbindungen $K\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)\\ Cl_5\end{matrix}\right]$ und $K_2[PtCl_6]$; die Leitfähigkeit steigt dabei wieder.

Wir wiesen bereits S. 163 darauf hin, daß organische Amine und Hydroxylverbindungen vielfach als Komplexbestandteile auftreten. Als Beispiele seien genannt:

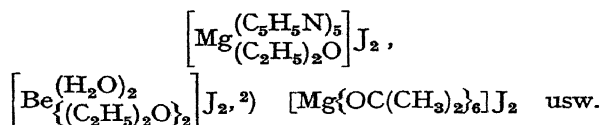
$$[Li(CH_3NH_2)]Cl$$

$$[Mg(C_2H_5OH)_6]Cl_2, \quad [Ag(CH_3NH_2)_2]NO_3,$$

$$[Cu(C_2H_5OH)_2]SO_4, \quad [Ni\ (Pyridin)_2]Cl_2.$$

Sehr eingehend wurden die Verbindungen untersucht, die organische Diamine, vor allem Äthylendiamin $[NH_2CH_2CH_2NH_2]$, im Komplex enthalten. Bei einem Diamin sind meist beide NH_2-Gruppen auf das Zentralion hin gerichtet, so daß also Äthylendiamin an die Stelle zweier Ammoniakmoleküle tritt. In einer Verbindung wie [Co(Äthylendiamin)$_3$]Cl$_3$ ist also die Koordinationszahl sechs; dies wird überzeugend durch die von Werner gefundenen und von vielen späteren Forschern näher untersuchten Isomerieverschiedenheiten, wie Cis-, Trans- und optische Isomerie, bewiesen[1]).

Gelegentlich können auch andere Moleküle mit permanentem Dipol, wie z. B. Äther, Aceton, Pyridin usw. in Komplexen vorkommen, so z. B. in den Verbindungen:

$$\left[Mg\begin{matrix}(C_5H_5N)_5\\ (C_2H_5)_2O\end{matrix}\right]J_2,$$

$$\left[Be\begin{matrix}(H_2O)_2\\ \{(C_2H_5)_2O\}_2\end{matrix}\right]J_2,^{2)} \quad [Mg\{OC(CH_3)_2\}_6]J_2 \quad usw.$$

Schließlich können auch Metallhydroxyde, Ester und viele andere Verbindungen komplex gebunden werden; zahlreiche Beispiele hierfür kann man in den Lehrbüchern über Komplexchemie finden.

---

1) Vgl. die unter Anm. 1 S. 166 genannten Bücher und F. M. Jaeger, Lectures on the Principles of Symmetry, Elsevier, Amsterdam 1917.

2) V. Cupr u. H. Salansky, Z. anorg. u. allgem. Chem. 176, 241 (1928).

§ 30. Polarisation in Komplexionen.

In einem komplexen Ion sind die koordinierten Ionen nicht allseitig von Teilchen entgegengesetzter Ladung umgeben; sie erfahren vielmehr eine einseitige Anziehung durch das Zentralion; wir werden also auch hier, ebenso wie bei einzeln vorkommenden oder in Molekülgittern kristallisierenden Molekülen, eine einseitige Polarisation dieser koordinierten Ionen erwarten müssen. Durch diese einseitige Polarisation entstehen Dipole, so daß die Bindung zwischen Zentralion und koordinierten Ionen verstärkt wird. Beim Auflösen vieler komplexer Halogenide oder Cyanide in Wasser sind infolgedessen die Hydratationskräfte nicht imstande, die Dissoziation des Komplexions in Einzelionen herbeizuführen. So spaltet K_2PtCl_6 in K^+- und $(PtCl_6)^{2-}$-Ionen, $K_4Fe(CN)_6$ in K^+- und $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ionen. Nur wenn die Ladung des Zentralions klein und die Bindung zwischen koordiniertem und Zentralion nicht sehr fest ist, kann elektrolytische Dissoziation des komplexen Ions eintreten; z. B. bei $KCuCl_3$ und $KMgCl_3$. Es wird sich später (vgl. § 32) zeigen, daß diese Verbindungen im kristallisierten Zustande zweifellos als Komplexsalze anzusprechen sind. Die übliche Unterscheidung von Doppel- und Komplexsalzen auf Grund der elektrolytischen Dissoziation gilt also nur für die Lösung, nicht aber für den kristallisierten Zustand.

Löst man $\left[Cr{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]Cl_2$ in Wasser auf, so gehen zwei freie Chlorionen in Lösung; denn die Trennung des großen Komplexions von den zwei Chlorionen kostet nur wenig Arbeit, die von den Hydratationskräften (Kapitel IX) leicht geleistet werden kann. Das dritte Chlorion dieser Verbindung ist aber wegen der großen Nähe des zentralen Cr-Ions und wegen der einseitigen Polarisation sehr fest gebunden und spaltet nicht als freies Chlorion ab; das $\left[Cr{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]^{2+}$-Ion bleibt als solches in Lösung bestehen, d. h. natürlich im hydratisierten Zustande (vgl. Kap. IX).

Bei der Koordination doppelt geladener Sauerstoffionen ist erst recht keine elektrolytische Dissoziation des komplexen Ions bemerkbar. Die die Bindung verfestigende starke Polarisation der Sauerstoffionen dieser Komplexe ist u. a. aus den Refraktionswerten abzulesen (vgl. § 18). Fajans[1]) hat an einer Anzahl von Beispielen gezeigt, daß die Refraktion des Sauerstoffions bei gleich gebauten, komplexen Ionen mit steigender Ladung des Zentralions fällt; so ist die Refraktion der Sauerstoffionen in

1) K. Fajans, Z. Krist. 61, 18 (1925).

$(CO_3)^{-}$	4,08,
$(NO_3)^{-}$	3,66.

bzw. bei

$(PO_4)^{-}$	4,05
$(SO_4)^{-}$	3,65
$(ClO_4)^{-}$	3,32.

Vergrößerung des Zentralions bei gleichbleibender Ladung hat natürlich Erhöhung der Refraktion zur Folge:

$(CO_3)^{-}$	4,08	$(SO_4)^{-}$	3,65
$(SiO_3)^{-}$	4,42	$(CrO_4)^{-}$	6,6.

Doch werden die Sauerstoffionen in dem komplexen $(CO_3)^{2-}$-Ion aus verschiedenen Gründen weniger stark deformiert sein als in dem freien CO_2-Molekül, so z. B. deshalb, weil im $(CO_3)^{2-}$-Ion der Abstand zwischen dem Zentralion und den Außenelektronen des Sauerstoffs wegen der gegenseitigen Abstoßung der Sauerstoffionen etwas größer ist als im CO_2. Die Refraktion pro Sauerstoffion im CO_2 ist daher kleiner als im $(CO_3)^{2-}$-Ion; sie beträgt:

im CO_2	3,33
„ $(CO_3)^{-}$	4,08.

Als weiteres Beispiel wollen wir noch das $(BF_4)^{-}$-Ion nennen[1]). Die Refraktion beträgt hier pro Fluorion ungefähr 2,15, während der entsprechende Wert für das freie Fluorion 2,5 ist. Im BF_3 dürfte die Refraktion pro Fluorion noch niedriger sein; durch Extrapolation aus dem Wert für das Chlorid und Bromid läßt sie sich auf etwa 1,9 abschätzen.

Auch bei komplexen Ionen, die durch Addition von ungeladenen Dipolmolekülen an ein Zentralion entstanden sind, werden diese Dipolmoleküle durch das Feld des Zentralions einseitig polarisiert werden, sodaß das Dipolmoment verstärkt wird. Aus diesem Grunde ist für die Festigkeit der Bindung zwischen Dipolmolekül und Zentralion das permanente elektrische Moment dieser Moleküle nicht allein entscheidend; das wegen der Polarisierbarkeit des Dipolmoleküls induzierte Moment spielt vielmehr auch hier eine große Rolle.

Daß das permanente elektrische Moment nicht allein ausschlaggebend sein kann, ergibt sich aus folgender Überlegung. Das Dipol-

1) J. H. de Boer, Kon. Ak. Wet. (Amsterdam) **36**, 161 (1927).

moment von Wasser ist größer als das von Ammoniak. Würde die Bindungsenergie nur durch das permanente Dipolmoment bestimmt, dann müßte bei jedem beliebigen Zentralion das Hydrat immer beständiger sein als das Ammoniakat; alle Ammoniakverbindungen müßten also mit Wasser Ammoniak und Hydrat bzw. Hydroxyd ergeben. Das Experiment zeigt hingegen, daß diese Zersetzung zwar oft eintritt, in vielen Fällen aber nicht.

Der Grund für die große Beständigkeit dieser Ammoniakate liegt darin, daß die Polarisierbarkeit des Ammoniakmoleküls größer ist als die des Wassermoleküls; dies ergibt sich u. a. aus den Refraktionswerten dieser Verbindungen, die 5,613 bzw. 3,757 betragen. Während also das permanente elektrische Moment des Ammoniaks kleiner ist als das des Wassers, wird beim Ammoniak das bei der Komplexbildung induzierte Moment größer. Im komplexen Molekül wird die Bindungsenergie aber natürlich durch das Gesamtmoment bestimmt, d. h. durch die Summe der beiden Momente. Je größer das polarisierende Feld des Zentralions ist, desto größer wird das induzierte Moment; infolgedessen kann es vorkommen, daß das induzierte Moment zum bestimmenden Faktor wird und daß die gesamte Bindungsenergie für Ammoniak größer ist als für Wasser. Solche Ammoniakate, die Wasser gegenüber stabil sind, werden wir also dann zu erwarten haben, wenn das polarisierende Feld des Kations sehr groß ist, d. h. wenn entweder die Ladung sehr hoch oder der Radius sehr klein ist.

Nimmt man einfachheitshalber an, daß der Molekül- bzw. der Dipol-Mittelpunkt des Ammoniakmoleküls ebenso nahe an das positive Ion herantreten kann wie der des Wassermoleküls[1]), so ergibt die Berechnung[2]), daß es einen kritischen Wert r für den Abstand zwischen den Zentren eines einfach geladenen Zentralions und dem Dipolmolekül gibt:

$$r_{\text{krit.}} = \sqrt{\frac{e\,(\alpha_2 - \alpha_1)}{2\,(p_1 - p_2)}},$$

unterhalb dessen der Komplex mit NH_3 stabiler ist als der mit H_2O; bei größerem Abstande gilt das Umgekehrte. In der Formel bedeuten α_2 und α_1 die Polarisierbarkeiten, p_2 und p_1 die permanenten Dipole von Wasser und Ammoniak. Den Ausdruck für $r_{\text{krit.}}$ gewinnt man so, daß man die Ausdrücke für die Bindungsenergie zwischen dem Wasser-

1) Das ist allerdings nicht sicher; das NH_3-Molekül ist merklich größer als das Wassermolekül.

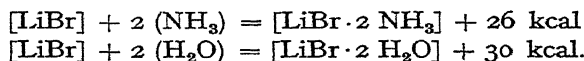
2) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 593 (1928); E. Verwey, Chem. Weekblad **25**, 250 (1928).

molekül und dem Zentralion einerseits, dem Ammoniakmolekül und dem Zentralion andererseits gleichsetzt und daraus $r_{\text{krit.}}$ berechnet:

$$+\frac{p_1 e}{r^2} - \frac{p_{\alpha_1}^2}{2\alpha_1} + \frac{p_{\alpha_1} e}{r^2} = + \frac{p_2 e}{r^2} - \frac{p_{\alpha_2}^2}{2\alpha_2} + \frac{p_{\alpha_2} e}{r^2}$$

p_{α_1} und p_{α_2} sind die induzierten Dipole; ihre Größe und die zu ihrer Erzeugung aufzuwendende Energie ist als Funktion von α und r ohne weiteres anzugeben (§ 16).

Bei einfach geladenen Ionen ist nur bei dem kleinsten Ion, dem positiven Wasserstoffion, das Feld so groß, daß das Ammoniakat, das NH_4^+-Ion, dem Hydrat, dem H_3O^+-Ion, gegenüber beständig ist. Dieses Hydroxoniumion, das in allen wässerigen Säurelösungen vorkommt[1]), gibt beim Zusatz von Ammoniak das Ammoniumion (Neutralisation von Säuren durch Ammoniak). Die übrigen einwertig positiv geladenen Ionen der Hauptreihe des Periodischen Systems, die Alkaliionen, sind alle schon zu groß, um noch gegen Wasser beständige Ammoniakate zu geben. Bei den Lithiumhalogeniden ist allerdings der Unterschied in der Bildungswärme zwischen Hydrat und Ammoniakat erwartungsgemäß nicht mehr groß.

$$[LiBr] + 2\,(NH_3) = [LiBr \cdot 2\,NH_3] + 26\text{ kcal}$$
$$[LiBr] + 2\,(H_2O) = [LiBr \cdot 2\,H_2O] + 30\text{ kcal.}$$

Bei den zweiwertig geladenen Ionen der Hauptreihen liegen die Verhältnisse für die NH_3-Komplexe schon günstiger; die Ammoniakate der Berylliumhalogenide sind tatsächlich etwas stabiler als die Hydrate, während bei den größeren Zentralionen (Erdalkalien) die Hydrate beständiger sind, wie es die Formel verlangt[2]).

1) Vgl. A. Werner, „Neuere Anschauungen" usw.; neu herausgegeben von P. Pfeiffer. 5. Aufl., Braunschweig 1923, S. 236; die Annahme von $(OH_3)^+$ bezog Werner eigentlich nur auf die festen Oxoniumsalze; für die Dissoziation von Säuren in Wasser nahm er einen anderen Mechanismus (Hydratation des Anions) an; vgl. dazu das genannte Werk S. 253ff. und die Anm. von P. Pfeiffer S. 254! Die Existenz von $(OH_3)^+$ in wässerigen Lösungen ist später von H. Goldschmidt, A. Hantzsch, K. Fajans u. a. bewiesen worden; vgl. S. 93 und Kapitel IX.

2) Ganz ähnlich wie H_2O und NH_3 verhalten sich H_2S und PH_3 zueinander. Beide haben ein sehr kleines Dipolmoment und bilden daher nur mit solchen Halogeniden Additions-Verbindungen, die kleine, hochgeladene Anionen besitzen (vgl. auch S. 193). Bemerkenswerterweise sind auch hier die Verbindungen des PH_3 beständiger, weil dieser eine größere Polarisierbarkeit besitzt als H_2S, obwohl das Dipolmoment des PH_3 kleiner ist als das des H_2S; vgl. R. Höltje, Z. anorg. u. allgem. Chem. 190, 241 (1930).

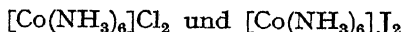
Außer der einseitigen Polarisation der koordinierten Bestandteile kann auch die Deformierbarkeit des Zentralions von Belang sein. Wir haben früher (vgl. § 21) gesehen, daß Moleküle oder Komplexe, die aus einem stark polarisierbaren Zentralion und wenig polarisierbaren Außenionen bestehen, unsymmetrisch gebaut sind; dies konnten wir für die neutralen Moleküle H_2O und NH_3 beweisen, für das Ion NH_4^+ sehr wahrscheinlich machen. Es ist anzunehmen, daß auch das bereits genannte $(OH_3)^+$-Ion ähnlich wie das NH_3-Molekül, also pyramidal gebaut ist.

Daß das Ammonium- und das Hydroxoniumion in mancherlei Hinsicht vergleichbar sind, ergibt sich u. a. auch aus der großen Ähnlichkeit der Röntgendiagramme des Ammonium- und Hydroxoniumperchlorats (Perchlorsäurehydrat)[1].

Wie wir in § 14, 16 und 23 sagten, finden wir bei den Metallionen der Nebenreihen sowohl große Polarisierbarkeit als auch starke polarisierende Wirkung. Dies führt u. a. dazu, daß die wirkliche Gitterenergie größer ist als die nach der Born'schen Theorie berechnete, und zwar auch dann, wenn noch Koordinationsgitter auftreten. Dieselbe Verschiedenheit von Haupt- und Nebenreihen finden wir bei der Komplexbildung. Die hierbei freiwerdende Energie ist bei den Ionen der Nebenreihen größer, als man aus Ladung und Größe des Zentral-Ions berechnet. Infolgedessen sind diese Komplexverbindungen besonders stabil. Es ist ja hinlänglich bekannt, daß die Zentralionen der Nebenreihen namentlich dann, wenn sie hoch geladen sind, sehr gute Komplexbildner sind; Näheres werden wir im § 33 besprechen.

Da in den Nebenreihen wegen der großen Polarisierbarkeit und der starken polarisierenden Wirkung der Kationen die einseitige Polarisation der angelagerten Bestandteile besonders groß ist, liegt die Grenze, bei der das Ammoniakat stabiler wird als das Hydrat, bei viel höheren Werten für den Radius des Zentralions als bei den Kationen der Hauptgruppen. So geben die einfach- und doppelt geladenen Zentralionen der Nebenreihen (Cu^+, Ag^+, Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}) durchweg wasserbeständige Ammoniakate. Besonders gute Ammoniakatbildner sind dann ferner Ni^{++}, Co^{++}, Cr^{+++}, Pt^{++++}; ganz besonders stabile Ammoniakate bildet das dreifach geladene Co^{+++}.

Untersuchungen der Kristallstruktur haben gezeigt, daß der Abstand zwischen Ammoniakstickstoff und dem Zentralion, der bei Verbindungen mit zweifach geladenen Zentralionen wie etwa

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2 \text{ und } [Co(NH_3)_6]J_2$$

1) M. Volmer, Ann. Chem. 440, 200 (1924).

2,5 A. E. beträgt, beim $[Co(NH_3]_6]Cl_3$, das ein Cobalti-Ion mit dreifacher Ladung enthält, auf 1,9 A. E. verkleinert ist[1]). Diese Abstandsverringerung weist auf eine sehr starke Polarisation hin; man wird daher annehmen dürfen, daß hier — ebenso wie beim Methan und ähnlichen Verbindungen (§ 21) — einzelne Elektronen der NH_3-Moleküle soweit zum Co^{+++} herübergezogen sind, daß sie sowohl zum koordinierten Bestandteil als auch zum Zentralion gehören. W. Biltz[2]) weist in diesem Zusammenhange auf die besonderen Eigenschaften dieser sogenannten „Luteo"-Komplexe hin, insbesondere auch auf die Tatsache, daß sie diamagnetisch sind, während das Co^{+++}-Ion stark paramagnetisch ist. Diese radikale Änderung des Magnetismus beweist sehr deutlich, daß eine tiefgreifende Änderung der Symmetrieverhältnisse des Elektronensystems des Kations erfolgt ist. Es scheint sich hierbei um ein Entweder-Oder zu handeln. Die nachstehende Tabelle 22 zeigt, daß bei den Komplexverbindungen des Eisens entweder der Magnetismus des Fe^{++}-Ions erhalten bleibt — dann sind Zentralion und Liganden noch getrennt — oder aber, daß eine sehr weitgehende Änderung eintritt, wenn das Eisen und die angelagerten Bestandteile zu einem einzigen System „verschmieren"[3]).

Tabelle 22[4]).

Magnetismus einiger Fe-Verbindungen.

	Magnetonen (nach Weiß)		Magnetonen (nach Weiß)
$FeCl_2$	27	Fe $(Phenanthrolin)_2Cl_2$	0
FeJ_2	27	$Fe(CO)_5$	0
$[Fe(H_2O)_6]Cl_2$	26	$Fe(CO)_4J_2$	0
$[Fe(NH_3)_6]Br_2$	27	$Fe(CO)_4Hg$	0
$[Fe(NH_3)_2]Cl_2$	27	$K_4[Fe(CN)_6]$	0
$[Fe(NH_3)]Cl_2$	27	$K_3[Fe(CN)_5CO]$	0

Die Erkundung des Magnetismus ist also für die Komplexchemie von größter Bedeutung. Allerdings ist man betreffs des Zusammen-

1) K. Meisel und W. Tiedje, Z. anorg. u. allgem. Chem. 164, 223 (1927). H. Henschel u. Fr. Rinne, Ber. Sächs. Ges. Wiss. math.-phys. Kl. 79, 17 I (1927). R. W. G. Wyckoff u. Mc Th. P. Cutcheon, Amer. J. Science [Silliman] 13, 223 (1927).

2) W. Biltz, Z. anorg. u. allgem. Chem. 164, 245 (1927).

3) Es ist dabei nicht notwendig, daß — wie in den hier angeführten Beispielen — immer Diamagnetismus auftritt.

4) Z. T. unveröffentlichte Messungen von W. Klemm und H. Jacobi, Hannover.

hanges zwischen dem Magnetismus und der Zahl der gemeinsamen Elektronen noch zu keinen eindeutigen Gesetzmäßigkeiten gekommen.

§ 31. Komplexbildung durch Polarisation.

Im vorhergehenden Paragraphen sahen wir, daß wegen der einseitigen Polarisation durch das Feld des Zentralions in den koordinierten Ionen ein Dipol entsteht, und daß der permanente Dipol von Stoffen wie Ammoniak und Wasser durch diese Polarisation verstärkt wird. Es fragt sich nun, ob diese Polarisation allein nicht schon das Entstehen komplexer Ionen veranlassen kann, d. h. ob es nicht möglich ist, daß neutrale Atome oder Moleküle, die selbst kein permanentes Dipolmoment besitzen, nur durch Polarisation gebunden werden können.

Ein Beispiel für ein derartiges Komplexion ist wahrscheinlich das Trijodid-Ion, in dem ein Jodmolekül an ein stark polarisierbares Jodion gebunden ist[1]). Betrachten wir hier die Reihe [LiJ] → [CsJ], so würde die für die Einlagerung eines J_2-Moleküls erforderliche Aufweitungsarbeit vom Li- zum Cs-Salz fallen; die Einlagerungsenergie dürfte dagegen überall die gleiche sein. Es ist so verständlich, daß stabile Polyjodide nur von den letzten Gliedern bekannt sind[2]).

Kristallisierte Verbindungen, in denen Jodmoleküle an Fluorionen gebunden sind, sind nicht bekannt. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Gitterenergie und damit die Aufweitungsarbeit bei den Fluoriden sehr viel größer ist als bei den Jodiden. Auch in wässeriger Lösung werden sie nicht gebildet werden können; denn in diesem Falle muß die Hydratation der Ionen überwunden werden, die für Fluorionen erheblich größer ist als für Jodionen. Die Bindung eines Jodmoleküls an ein frei vorkommendes Jodion dürfte etwa die gleiche Anlagerungsenergie liefern wie die Bindung desselben Moleküls an ein Fluorion; denn das Fluorion ist zwar kleiner und gibt so die größere Feldstärke, dafür ist aber das Jodion viel stärker polarisierbar[1]), und durch stärkere Polarisierbarkeit des Zentralions wird ja, wie wir im Vorhergehenden besprachen, die Bindungsenergie wesentlich vergrößert. Infolgedessen wird die Verschiedenheit der Gitterenergien von Fluoriden und Jodiden — bzw. der Hydratationsenergien von Fluor- und Jodion — zum bestimmenden Faktor, und Komplexbildung wird wohl bei den Jodiden, nicht aber bei den Fluoriden eintreten.

Ganz allgemein können wir also sagen, daß die Fähigkeit, mit einem

---

1) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 602 (1928); über einen Beweis für diese Auffassung siehe § 48.

2) W. Biltz, Naturwiss. 13, 500 (1925).

bestimmten Halogen Anlagerungsverbindungen zu bilden, von den Li- zu den Cs-Salzen und von den Fluoriden zu den Jodiden abnehmen wird.

Weniger leicht ist es einzusehen, wie sich eine Variation des einzulagernden Halogens auswirkt. Sicherlich fällt die Aufweitungsarbeit vom J_2 zum F_2; andererseits fällt aber auch die Anlagerungsenergie in dieser Reihenfolge, weil die Polarisierbarkeit abnimmt. Es ist nun nicht so ohne weiteres zu sagen, welcher Faktor sich stärker auswirkt. Überschlagsrechnungen machen es wahrscheinlich, daß der zweite Faktor sich stärker auswirkt; wir werden also erwarten, daß die Stabilität mit zunehmender Polarisierbarkeit des eingelagerten Halogenmoleküls etwas zunimmt.

Daß die Versuchsergebnisse diesen Erwartungen entsprechen, zeigt Tabelle 23, in der die Temperaturen verzeichnet sind, bei denen nach den Untersuchungen von Ephraim[1]) durch Dissoziation des Komplexes ein Halogendruck von einer Atmosphäre erreicht wird.

Tabelle 23.

$CsJJ_2$	250°	$RbJJ_2$	192°
$CsJBr_2$	242,5°	$RbJBr_2$	186,5°
$CsJCl_2$	209°	$RbJCl_2$	151°
$CsBrBr_2$	147,5°	$RbBrBr_2$	105,5°
$CsBrCl_2$	138°	$RbBrCl_2$	93°
$CsClBr_2$	124°	$RbClBr_2$	81°

Bei Jodiden mit großen organischen Kationen hat man besonders kleine Gitterenergien der Ausgangshalogenide; diese addieren auch tatsächlich sehr leicht Halogen. Dasselbe erreicht man, wenn man von Jodiden mit großen komplexen Kationen ausgeht; so bildet $[Ni(NH_3)_6]J_2$ sehr leicht ein Polyjodid $[Ni(NH_3)_6][J \cdot J_2]_2$.

Dieselbe Art der Komplexbildung liegt vermutlich bei den Polysulfiden und Polyoxyden vor.

Schließlich kann man Subhalogenide wie Ag_2F als Komplexsalze auffassen, in denen ein neutrales Silberatom durch Polarisation an eines der Ionen des AgF, wahrscheinlich an das stark polarisierbare Silberion, gebunden ist[2]).

1) F. Ephraim, Ber. 50A, 1069 (1917).

2) A. Hettich, Z. anorg. u. allgem. Chem. 167, 67 (1927). Unveröffentlichte Messungen des Magnetismus von H. U. v. Vogel, Hannover, haben allerdings gezeigt, daß der salzartige Charakter des AgF bei der Einlagerung der Ag-Atoms völlig verschwindet; Ag_2F zeigt schon ausgesprochen metallischen Charakter.

Bei allen derartigen Verbindungen ist es natürlich möglich, daß die Polarisation so stark ist, daß Elektronen gleichzeitig zu beiden Bestandteilen gehören. Jedenfalls kann unter Umständen Elektronenaustausch stattfinden; so gibt z. B. $CsJCl_2$ beim Erhitzen CsCl und JCl.

Da also die Möglichkeit besteht, daß neutrale Bestandteile durch Polarisation an ein Ion gebunden werden, so werden wir uns weiterhin fragen, ob auch Dipole neutrale Moleküle oder Atome durch Polarisation binden können. Wahrscheinlich müssen wir die in festem Zustande bekannten Hydrate des Methans und des Chlors und die durch Villard[1]) entdeckten und durch de Forcrand[2]) näher untersuchten festen Edelgashydrate so auffassen, daß die Wassermoleküle infolge ihrer Dipolwirkungen Methan- und Chlormoleküle bzw. Edelgasatome durch Polarisation binden[3]).

Die Edelgashydrate sind um so stabiler, je größer die Polarisierbarkeit des Edelgases ist; bei den am wenigsten polarisierbaren niedrigsten Gliedern, Helium und Neon, sind sie noch nicht bekannt[4]).

Auch beim Ammoniak kennt man derartige Verbindungen, wie z. B. $S(NH_3)_6$. Formal kann man auch die Ammoniakate von Metallen wie $Li(NH_3)_4$, $Ca(NH_3)_6$[5]) als Anlagerungsprodukte von Dipolmolekülen an Atome auffassen; doch kommen wir hier in das Gebiet des metallischen Zustandes, wodurch die Verhältnisse kompliziert werden.

§ 32. Kristallstruktur der Komplexverbindungen.

In der von Werner geschaffenen und durch verschiedene Forscher weiter ausgebauten Theorie der Komplexverbindungen sind zwei Punkte besonders bedeutsam, die folgendermaßen formuliert werden können:

1). Es besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Bau der Sauerstoffsalze und dem der Halogenkomplexe;

2). Die komplex gebundenen Ionen sind in symmetrischer Anordnung direkt um das Zentralion herumgelagert: vier Ionen (Atome, Moleküle) bilden ein Quadrat (bzw. ein Rechteck) oder ein Tetraeder, sechs ein Oktaeder.

---

1) C. r. 123, 377 (1896).

2) C. r. 176, 355 (1923); 181, 15 (1925).

3) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 605 (1928).

4) Nähere Angaben findet man in der Monographie von W. Schroeder, Sammlung chemischer und technisch-chemischer Vorträge, Stuttgart 1926.

5) W. Biltz u. G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allgem. Chem. 114, 241 (1920).

Die Bestimmung der Kristallstruktur bildet den sichersten Weg zur Ermittelung der Anordnung der Ionen oder Atome; insbesondere hat das moderne Hilfsmittel der Röntgenanalyse sehr wertvolle Aufschlüsse verschaffen können. Doch auch beim Fehlen einer Röntgenanalyse können allgemeine kristallographische Daten von großer Bedeutung sein.

Wir kennen eine Anzahl von Beispielen dafür, daß die Reaktion zwischen zwei Oxyden eine neue Verbindung liefert, deren Kristallstruktur der des entsprechenden Reaktionsproduktes aus zwei Halogenverbindungen völlig gleich ist. Ein besonders gutes Beispiel für ein derartiges Paar bilden $CaTiO_3$ und $KMgF_3$, die durch Zusammenschmelzen von CaO mit TiO_2, bzw. von KF mit MgF_2 entstehen. Die Elementarzelle

Als Beispiele seien genannt: $KMgF_3$ ($a = 4{,}0_0$ Å. E.); $CsCdCl_3$ ($5{,}2_0$); KJO_3 ($4{,}4_6$); $NaNbO_3$ ($3{,}8_0$); $CaTiO_3$ ($3{,}8_0$); $YAlO_3$ ($3{,}6_7$); $LaGaO_3$ ($3{,}8_9$)

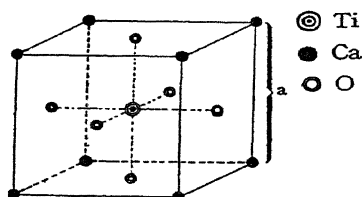



Fig. 43.
$CaTiO_3$-Typus.

dieser Verbindungen ist in Fig. 43 dargestellt: im Mittelpunkt der Zelle befinden sich das Ti- bzw. das Mg-Ion, in den Eckpunkten die K- oder Ca-Ionen, während die O- bzw. F-Ionen durch Kreise angedeutet sind. Als Besonderheit dieses Beispieles sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Komponenten gleiche Kristallstruktur besitzen: KF und CaO repräsentieren beide den Steinsalz-Typus, MgF_2 und TiO_2 haben Rutilstruktur.

Die Struktur des Calciumtitanats und des Kaliummagnesiumfluorids (besser des Kaliumfluoromagnesats) finden wir bei einer großen Anzahl von Verbindungen wieder. Goldschmidt[1]) gibt die in Tabelle 24 angeführten Beispiele.

Tabelle 24.
Calciumtitanat-Struktur.

$CaTiO_3$	$RbJO_3$	$CaSnO_3$	$LaGaO_3$
$SrTiO_3$	$NaNbO_3$	$FeMnO_3$	$KMgF_3$
$BaTiO_3$	$KNbO_3$	$YAlO_3$	$KNiF_3$
KJO_3	$CaZrO_3$	$LaAlO_3$	$KZnF_3$

1) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 79, Norske Vidensk. Ak., Oslo.

Nun könnte man vielleicht einwenden, daß diese Beispiele die Analogie zwischen Sauerstoff- und Halogenkomplexen nicht belegen, weil einzelne dieser Verbindungen ja gar keine echten Sauerstoffsalze wären; dieser Einwand kann aber sicher nicht gegen eine Verbindung wie KJO_3 geltend gemacht werden.

Eine zweite sehr zahlreiche Gruppe enthält die Verbindungen, zu denen der Spinell gehört; nach diesem Mineral pflegt man die Struktur dieser Verbindungen als „Spinellstruktur"[1]) zu bezeichnen. Zu dieser Gruppe gehören wieder die verschiedenartigsten Verbindungen, die man nach der meist üblichen Nomenklatur unter ganz verschiedene Rubriken einordnen würde: Sauerstoffsalze, Doppel-Salze, -Oxyde, -Sulfide und komplexe Cyanide. Der Bau dieser Verbindungen im festen Zustande macht aber eine derartige Unterscheidung unnötig, ja sogar unerwünscht; alle diese Verbindungen sind Komplexe, die durch Bindung negativer Ionen an ein mehrwertig geladenes Zentralion entstanden sind[2]). (Tabelle 25.)

Tabelle 25.

Spinell-Struktur.

Li_2BeF_4	Ag_2WO_4	$K_2Zn(CN)_4$	Fe_2FeO_4	Co_2CoS_4
Li_2SO_4	Al_2MgO_4	$K_2Cd(CN)_4$	Co_2CoO_4	Ni_2NiS_4
Li_2MoO_4	Al_2ZnO_4	$K_2Hg(CN)_4$	—	Fe_2FeS_4

Bei den drei Verbindungen der ersten Reihe ist die Spinellstruktur nur bei höherer Temperatur stabil; bei gewöhnlicher Temperatur haben sie eine etwas andere Struktur, die ihren Namen vom Phenakit (Be_2SiO_4) hat.

Auch wenn die Kristallstruktur nicht völlig bekannt ist, geben uns öfters die Achsenverhältnisse der Kristalle hinreichenden Aufschluß, um die Verbindungen zu einer Klasse zusammenzustellen. Besonders wichtig ist eine Gruppe, zu der u. a. KBF_4 und $BaSO_4$ gehören. Wir sehen hier aus der Gleichheit der Achsenverhältnisse der rhombischen Kristalle, daß alle aufgeführten Verbindungen sehr wahrscheinlich zu einer Gruppe gleicher Struktur gehören.

1) Da die Spinallstruktur ziemlich kompliziert ist, wurde von einer Wiedergabe abgesehen.

2) Im gelösten Zustande gibt es aber natürlich Unterschiede des Dissoziationsgrades.

Tabelle 26.

$KClO_4$	0,78 : 1 : 1,28
$KMnO_4$	0,79 : 1 : 1,30
$TlClO_4$	0,80 : 1 : 1,29
KBF_4	0,79 : 1 : 1,28
$RbBF_4$	0,81 : 1 : 1,29
$BaSO_4$	0,81 : 1 : 1,31
$BaSeO_4$	0,81 : 1 : 1,31
$BaCrO_4$	0,82 : 1 : 1,32

Auch eine Anzahl von Verbindungen der allgemeinen Formel K_2YZ_4 besitzt ersichtlich dieselbe Struktur. In Tabelle 27 haben wir von den bekannten Verbindungen eine kleine Anzahl als Vertreter der verschiedenen chemischen Verbindungstypen ausgewählt.

Tabelle 27.

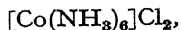
K_2BeF_4	0,57 : 1 : 0,74
K_2ZnCl_4	0,58 : 1 : 0,72
Cs_2HgBr_4	0,57 : 1 : 0,74
$Cs_2HgCl_2Br_2$	0,57 : 1 : ?
K_2SO_4	0,57 : 1 : 0,74
Rb_2SO_4	0,57 : 1 : 0,75
K_2CrO_4	0,57 : 1 : 0,73
K_2MnO_4	0,57 : 1 : 0,74
K_2MoS_4	0,57 : 1 : 0,76
K_2WS_4	0,57 : 1 : 0,75
$(NH_4)_2WS_4$	0,57 : 1 : 0,78

Die kristallographische Untersuchung zeigt also ganz deutlich, daß der Bau dieser Verbindungen ganz analog ist, obwohl verschiedene „chemische Verbindungstypen" vorliegen. Die Behauptung Werners, daß zwischen den sehr künstlich getrennten Gruppen von Sauerstoffsalzen, Doppelsalzen und Komplexen tatsächlich ein wesentlicher Unterschied nicht besteht, wird also vollkommen bestätigt. Außerdem sahen wir in den vorhergehenden Abschnitten, daß man allen Grund zu der Annahme hat, daß die Bindung zwischen den Ionen innerhalb und zwischen den Komplexgruppen dieser Verbindungen von ganz derselben Art ist, wie in den Einzelmolekülen bzw. den Koordinationsgittern der nicht komplexen Verbindungen.

Auch die zweite Annahme von Werner wird durch die Röntgenuntersuchungen völlig bestätigt. Natürlich müssen wir uns hier auf

die wenigen Verbindungen beschränken, deren Struktur vollständig bekannt ist.

Am interessantesten ist in dieser Hinsicht die Struktur der Hexamminverbindungen, von denen Werner bereits sagen konnte, daß ihre sechs Ammoniakmoleküle um das Zentralion herum in den Eckpunkten eines Oktaeders angeordnet wären. Diese Verbindungen gehören einer allgemeinen Klasse $(YZ_6)X_2$ an, von der eine sehr große Anzahl von Vertretern bekannt ist. Dabei kann Z sowohl ein Molekül als auch ein Ion bedeuten. Ein Teil davon, darunter auch das

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2,$$

sowie das entsprechende Jodid und Bromid, bilden reguläre Kristalle; ihre Struktur können wir uns aus dem früher besprochenen Calciumfluorid-Typus entstanden denken, indem die Calciumionen durch die zweiwertige (YZ_6)-Gruppe und die Fluorionen durch die X-Ionen ersetzt sind. Diese Struktur eines $(YZ_6)X_2$-Gitters zeigt Fig. 44. In vollkommener Übereinstimmung mit den Annahmen von Werner bilden die Z-Moleküle in den (YZ_6)-Gruppen die Eckpunkte eines regelmäßigen

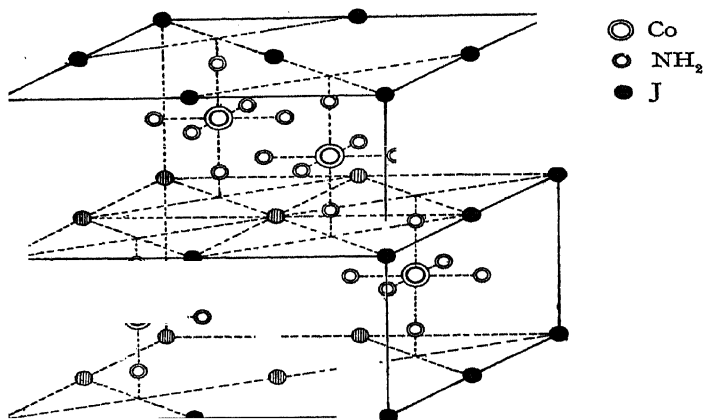



Fig. 44.

$Co(NH_3)_6Cl_2$-Typus.

Beispiele: $(NH_4)_2SiF_6$ (a = 8,38 A. E.); Cs_2GeF_6 (8,99); K_2SnCl_6 ($9,9_6$); $(NH_4)_2SnCl_6$ ($10,0_5$); $Ni(NH_3)_6Cl_2$ (10,09); $Co(NH_3)_6J_2$ ($10,9_4$); $Ni(NH_3)_6J_2$ (11,01).

Oktaeders, dessen Schwerpunkt das Y-Ion bildet. Dieser Typus kommt bei den verschiedenartigsten Verbindungen vor, wie Fig. 44 und die folgende Tabelle zeigen:

Tabelle 28.

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	$(NH_4)_2[SiF_6]$
$[Ni(NH)_6]Br_2$	$Cs_2[GeF_6]$
$[Ni(NH_3)_6]J_2$	$K_2[SnCl_6]$
$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	$(NH_4)_2[PbCl_6]$
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	$K_2[PtCl_6]$
$[Co(NH_3)_6]J_2$	$(NH_4)_2[PtCl_6]$
$[Zn(H_2O)_6](BrO_3)_2$	$Rb_2[PtBr_6]$

Das Zentralion Y kann also z. B. vierfach positiv sein; die (YZ_6)-Gruppe wird dann negativ, weil sechs einfach-negative Ionen (Z) an Y gebunden sind. Y kann aber auch eine zweifach positive Ladung besitzen und sechs Dipolmoleküle (Z) binden, wodurch die Ladung der (YZ_6)-Gruppe gleich der von Y, also doppelt positiv bleibt. Wir kennen übrigens auch bei nicht komplexen Verbindungen (XY_2) den Calcium-

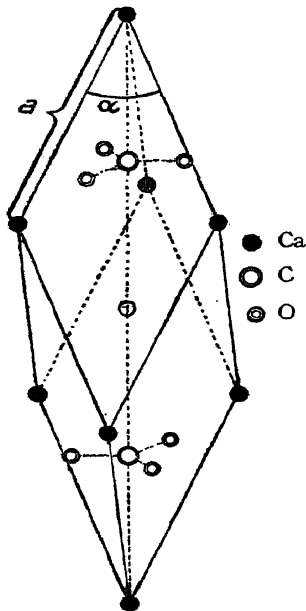



Fig. 45.
Calcit-Typus.

Beispiele:

	a	α
$CaCO_3$	(a = 6,36	α = 46° 7')
$MgCO_3$	(5,61	48° 10')
$ZnCO_3$	(5,62	48° 20')
$FeCO_3$	(5,82	47° 40')
$MnCO_3$	(5,84	47° 20')
$NaNO_3$	(6,32	47° 10').

fluorid-Typus sowohl mit negativen X-Ionen (Li_2S und Li_2O), als auch mit positiven (CaF_2, ThO_2).

Ein gutes Beispiel dafür, daß das Zentralion symmetrisch von vier Ionen umgeben ist, finden wir in der bereits genannten Spinellgruppe.

Drei koordinativ gebundene Ionen liegen in einem regelmäßigen Dreieck um das Zentralion; als Beispiel sei die Gruppe des Calciumkarbonats genannt. Die trigonale Elementarzelle dieses Körpers ist in Fig. 45 (S. 181) wiedergegeben. Außer beim $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $ZnCO_3$, $FeCO_3$ wurde dieser Typ auch beim $NaNO_3$ beobachtet.

Nach Werner können sich vier Ionen auf zwei verschiedene Arten um ein Zentralion anordnen; für einige Platinverbindungen, bei denen Cis-Trans-Isomerie beobachtet wurde, nimmt Werner an, daß die vier Ionen nicht tetraedrisch angeordnet sind, sondern daß sie mit dem Zentralion in einer ebenen Fläche liegen. Nach § 21 ist bei einer rein elektrostatischen Auffassung der Valenz eine derartige Anordnung für freie Moleküle bzw. Komplexe gegenüber dem Tetraeder (bzw. bei großer Polarisierbarkeit des Zentralions der Pyramide) instabil. Tatsächlich hat man aber in einer glänzenden Bestätigung der genialen Voraussage von Werner bei der röntgenographischen Untersuchung gefunden, daß bei einzelnen Komplexverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins wie K_2PdCl_4, K_2PtCl_4 und den entsprechenden Ammoniumsalzen die vier Chlorionen (Fig. 46) in der Tat mit dem vierwertigen Ion in einer ebenen Fläche liegen.

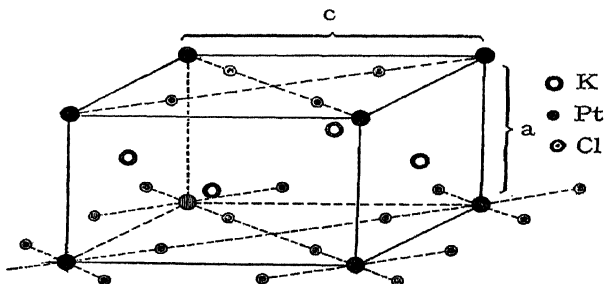



Fig. 46.
K_2PtCl_4-Typus.

Beispiele: K_2PtCl_4 (a = 6,99) (c = 4,13)
K_2PdCl_4 (7,04) (4,10)
$(NH_4)_2PdCl_4$ (7,21) (4,26).

Diese Struktur ist, wie gesagt, bei heteropolarem Bau in freien Molekülen ausgeschlossen; wenn sie also im Gitter auftritt, so müssen sich hierin entweder Einflüsse der Gitternachbarn ausdrücken, oder aber es müssen in den Komplexen Atombindungen vorliegen, bei denen besondere Richtkräfte denkbar sind.

Die Koordinationszahlen fünf oder sieben hat man bei der Strukturanalyse noch nicht gefunden (vgl. auch § 28). Eine Verbindung, in der scheinbar sieben Ionen um ein Zentralion herum liegen, für die aber die Strukturanalyse die Koordinationszahl sechs ergeben hat, ist $(NH_4)_3ZrF_7$ (Fig. 47). Wir kennen auch eine Verbindung

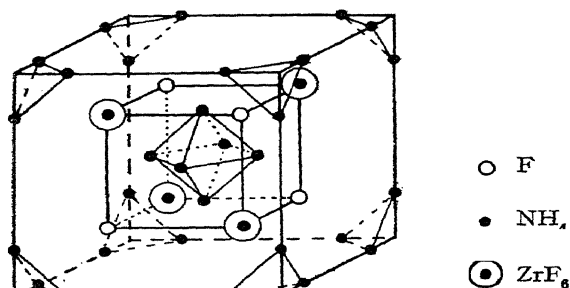
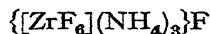



Fig. 47.

$(NH_4)_2ZrF_6$, die wir einem Typus XY_2 zuordnen können, weil sich das $(ZrF_6)^{2-}$Ion in Lösung wie ein einfaches, zweiwertiges Ion verhält. Nun sind aber zwischen Verbindungen XY_2 und XZ eine Anzahl komplexer Verbindungen bekannt, wie z. B. das Magnesiumkaliumfluorid (vgl. S. 177); nach der Röntgenanalyse[1]) müssen wir nun auch $(NH_4)_3ZrF_7$ als eine komplexe Verbindung von NH_4F mit $(NH_4)_2ZrF_6$ auffassen, nämlich als

$$\{[ZrF_6](NH_4)_3\}F$$

Es ist also dem

$$\{MgF_3\}K$$

vollkommen vergleichbar.

Nicht immer bildet in einer komplexen Verbindung wie $X_p(YZ_n)$ das Y-Ion mit den Z-Ionen eine abgeschlossene Gruppe, wie wir das in den Strukturen des $CaCO_3$- und des K_2PtCl_6-Typus finden, wo die drei bzw. sechs komplex gebundenen Ionen mit dem Zentralion

1) O. Hassel u. H. Mark, Z. Physik 27, 89 (1924).

zusammen gleichsam „Inseln“ im Kristall bilden. Schon beim $KMgF_3$ und den verwandten Verbindungen ist dies anders. Jedes Mg-Ion ist hier direkt von sechs Fluorionen umgeben, von denen jedes gleichsam zu zwei Mg-Ionen gehört.

Diese Struktur ist also grundsätzlich von der des $CaCO_3$-Typus verschieden. Es ist dies recht bemerkenswert; denn man wird im allgemeinen viel eher geneigt sein, in der Reihe $CaCO_3$, $CaTiO_3$, $KMgF_3$ zwischen der 2. und 3. Verbindung einen Trennungsstrich zu machen; die Struktur im Kristall verlangt dagegen eine Trennung in $CaCO_3$ einerseits, $CaTiO_3$ und $KMgF_3$ andererseits. Dieser Unterschied im Kristallaufbau hat nun wichtige Konsequenzen. Da beim $KMgF_3$-Typus jedes Ion symmetrisch von entgegengesetzt geladenen umgeben ist, können in den Ionen keine Dipole gebildet werden; die Polarisationsenergie ist also von untergeordneter Bedeutung. Dagegen werden im $CaCO_3$-Typus die Sauerstoffionen sehr stark einseitig polarisiert; für die Gitterenergie dieses Typus spielt also die Polarisationsenergie eine große Rolle. Der $CaCO_3$-Typus wird also dann in den $KMgF_3$-($CaTiO_3$)-Typ übergehen, wenn die Polarisation der O-Ionen abnimmt, d. h. wenn das Zentralion größer wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn wir von den Karbonaten zu den Titanaten ($CaCO_3 \rightarrow CaTiO_3$) übergehen.

Dieses Beispiel zeigt bereits, wie auch bei den komplexen Verbindungen die Eigenschaften der Ionen, nämlich ihre Größe und Polarisierbarkeit, die Gestalt des Gitters bestimmen. Es versteht sich von selbst, daß dieses Problem hier noch sehr viel komplizierter ist als bei den einfachen Verbindungen. Es würde zu weit führen, hierauf im einzelnen einzugehen; wir wollen nur darauf hinweisen, daß durch die sehr systematischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt und seinen Schülern auch hier langsam mehr Klarheit geschaffen wird.

§ 33. Die Stabilität komplexer Verbindungen.

Bereits in den vorigen Paragraphen haben wir einige Faktoren kennen gelernt, die die Stabilität von Komplexverbindungen bestimmen. Wenn wir diese Frage jetzt zusammenfassend besprechen, so wollen wir uns zunächst mit Koordinationsgittern und zwar besonders mit den Ammoniakaten befassen, weil hier das umfangreichste systematische Versuchsmaterial vorliegt; am Schluß dieses Paragraphen werden dann noch einige Worte über Molekülgitter zu sagen sein.

Die Stabilität von Ammoniakaten ist schon seit längerer Zeit von Ephraim[1]) und Mitarbeitern mehr nach der qualitativen und

1) Vgl. Literaturangaben und Übersicht bei R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl., S. 483. Stuttgart 1924.

durch W. Biltz[1]) und Mitarbeiter sowohl nach der qualitativen als auch besonders nach der quantitativen Seite hin eingehend untersucht worden. Hierbei ist von W. Biltz nicht nur auf eine Verbesserung der Methodik, sondern vor allem auch auf eine chemisch einwandfreie Beschaffenheit der Ausgangsstoffe große Sorgfalt verwendet worden.

Dabei hat sich ergeben, daß die Stabilität dieser Verbindungen mit steigender Ladung und abnehmender Größe des Zentralions zunimmt. Die Ammoniakate der Erdalkalichloride sind beständiger als die der Alkalichloride; andererseits besitzen bei den ersteren die des Berylliums, bei den letzteren die des Lithiums die größte Beständigkeit. Die Cäsiumhalogenide addieren überhaupt kein Ammoniak.

Für die Bindung von Kristallwasser gelten die gleichen Regeln; mit zunehmender Größe des Kations nimmt die Neigung zur Bildung von Hydraten ab. So kristallisiert $CaCl_2$ mit sechs, $BaCl_2$ nur mit zwei Molekülen Wasser; ferner sind die Kaliumsalze im allgemeinen wasserfrei, während die Natriumverbindungen meist Kristallwasser besitzen.

Betrachtet man Ammoniakate des gleichen Kations mit verschiedenen Anionen, so pflegen die Verbindungen um so stabiler zu sein, je größer das Volumen des Anions ist. So ist $[Ba(NH_3)_6]J_2$ beständiger als $[Ba(NH_3)_6]Br_2$, und dieses wiederum beständiger als $[Ba(NH_3)_6]Cl_2$; ein entsprechendes Ammoniakat des Fluorids besteht nicht.

Schließlich gilt ganz allgemein, daß die ersten Moleküle Ammoniak viel fester gebunden werden als die weiterhin angelagerten. So beträgt z. B. die Bildungswärme von festem $BaCl_2 \cdot NH_3$ aus festem $BaCl_2$ und NH_3-Gas 11,8 kcal, die von $[BaCl_2 \cdot 2NH_3]$ dagegen nur $22,4 = 2 \cdot 11,2$ kcal; die entsprechenden Werte für das Tetra- und Oktammin sind $4 \cdot 10,7$ bzw. $8 \cdot 10,3$ kcal.

Diese Regelmäßigkeiten sind nach Biltz und Grimm[2]) folgendermaßen zu erklären. Wenn ein Halogenid [AB] ein festes Ammoniakat

$$[\{A(NH_3)_n\}B]$$

bildet, so befinden sich die Ionen A und B in dem ursprünglichen Salz [AB] viel näher beieinander als im Ammoniakat, weil erst durch Aufweitung des Salzes für die NH_3-Moleküle Platz geschaffen werden muß. Das Volumen steigt in vielen Fällen um das drei- bis vierfache. Um die Ionen A^{x+} und B^{x-} auf den Abstand zu bringen, den sie im Am-

1) Vgl. Die Zusammenfassung Z. anorg. u. allgem. Chem. 130, 93 (1923).

2) W. Biltz, u. H. G. Grimm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 145, 63 (1925). Eine sehr allgemeine Behandlung siehe bei W. Biltz, Naturw. 13, 500 (1925) sowie Kolloidzeitschrift 36, Erg.-Bd. 49 (1925).

moniakat einnehmen, muß Arbeit geleistet werden, und zwar um so mehr, je größer die Gitterenergie des Salzes ist (vgl. auch § 29 u. 30). Die bei der Bildung eines Ammoniakates beobachtete Wärmeentwicklung Q* entspricht also der durch die Bindung der Ammoniak-Dipole in das Gitter freiwerdenden „Einlagerungsenergie" A, vermindert um die obengenannte „Aufweitungsenergie" E.

$$Q^* = A - E.$$

Biltz und Grimm haben in vielen Fällen die „Aufweitungsenergie" E näherungsweise berechnet[1]). Addiert man dann diese E-Werte und die beobachteten Bildungsenergien Q* der Ammoniakate, die meistens aus Druck-Temperaturkurven berechnet sind, so erhält man die Einlagerungsenergien A, die bei der Addition von Ammoniak an das bereits aufgeweitete Salz abgegeben werden. Die Größe von A hängt natürlich vom Kation und vom Anion ab; denn der Dipol wird sich so einstellen, daß er seine negative Seite dem Kation, die positive dem Anion zuwendet. Tatsächlich ist aber der Einfluß des Kations meist vorherrschend, weil das Kation immer kleiner und oft auch höher geladen ist als das Anion; man wird also für ein und dasselbe Kation — vor allem wenn es hoch geladen ist — unabhängig vom Anion denselben A-Wert erwarten; daß dies tatsächlich zutrifft, zeigen die in Tabelle 29 wiedergegebenen Beispiele.

Bei der Bildung des Hexammins vom Kaliumjodid ist dieser Betrag etwa halb so groß wie bei den Erdalkalihalogeniden, nämlich 14 kcal; da das K-Ion nur einfach geladen ist, ist dies verständlich. Bei dem kleinen Lithiumion fanden Biltz und Grimm Werte, die sich denen der Erdalkalihalogenide nähern, nämlich:

$LiCl.5NH_3$ 22 kcal pro Mol NH_3
$LiBr.5NH_3$ 21 kcal pro Mol NH_3
$LiJ.5NH_3$ 20 kcal pro Mol NH_3.

Durch eine ähnliche Rechnung konnten sie zeigen, daß die Bildung der Verbindung

$$[\{Ca(NH_3)_6\}F_2]$$

mit einer negativen Energieabgabe verbunden sein würde. In der Tat besteht weder diese Verbindung noch irgendein anderes Ammoniakat;

1) Zu einer exakten Berechnung von E und A bestehen z. Zt. keine Möglichkeiten; vor allem fehlt die Kenntnis der Gitterstrukturen, die nur für einige Hexammine bekannt sind. Daß oft sehr komplizierte Strukturen vorkommen, zeigt das Auftreten gebrochener Zahlen; so gibt es z. B. Ammoniakate der Alkalimetallhalogenide mit 5,5 und 6,5 Molekülen NH_3 pro Alkalimetallhalogenid-Molekül!

Tabelle 29.
Energiewerte für die Bildung von Hexamminen in kcal pro Mol.

Ammoniak-freies Salz	Gesamt-Aufweitungs-energie E	Insgesamt frei werdende Energie Q^*	Bei der Einlagerung von Ammoniak in das aufgeweitete Gitter pro Mol NH_3 frei werdende Energie $\frac{1}{6} A = \frac{1}{6}(Q^* + E)$
$CaCl_2$	100	73	29
$CaBr_2$	96	83	30
CaJ_2	87	95	30
$SrCl_2$	99	60	26,5
$SrBr_2$	95	74	28
SrJ_2	88	84	29
$BaCl_2$	98	54	25
$BaBr_2$	93	63	26
BaJ_2	87	71	26

die Anziehung der Ammoniak-Dipole durch das Calciumion ist nicht imstande, die hohe Gitterenergie des Calciumfluorids zu überwinden. Auch Wassermoleküle sind hierzu nicht fähig; hiermit hängt es zusammen, daß das Calciumfluorid zu den sehr schwer löslichen Stoffen zählt.

Ebensowenig wie die meisten in Koordinationsgittern kristallisierenden Fluoride geben Oxyde und Sulfide, die in Koordinationsgittern kristallisieren, Anlagerungsverbindungen mit Ammoniak. Die Gitterenergie dieser Verbindungen ist ja im allgemeinen viermal so groß wie die der Alkalihalogenide; die Addition von Ammoniak an ein zweifach geladenes Kation aber gibt nur ungefähr zweimal soviel Energie.

Die Regel, daß die Beständigkeit der Ammoniakate bei gleich bleibendem Kation mit wachsendem Volumen des Anions zunimmt, weil mit zunehmendem Volumen des Anions die Gitterenergie des ammoniakfreien Salzes und damit die Aufweitungsenergie E abnimmt, gilt nach den ausführlichen Untersuchungen von W. Biltz und seinen Mitarbeitern nur für die Halogenide der Metalle der Hauptreihen; in den Nebenreihen nimmt die Beständigkeit vom Jodid zum Chlorid hin zu; Biltz bezeichnet daher die Ammoniakate der Halogenide der Nebengruppen als „invers". Während die Bildungswärme von [{$Li(NH_3)_3$}Cl] aus [LiCl] und 3 (NH_3) 34,5 kcal,

die von $[Li\{(NH_3)\}_3J]$ 42 kcal beträgt, ist es bei den Silbersalzen umgekehrt; die Bildungswärme von $[\{Ag(NH_3)_3\}Cl]$ ist 30 kcal, die von $[\{Ag(NH_3)_3\}J]$ 24 kcal. Dies hängt nach Fajans[1]) damit zusammen, daß für die Halogenide der Metalle der Nebenreihen die Polarisationsenergie eine wesentliche Rolle spielt. Die Gitterenergien der Halogenide der Nebenreihen besitzen nämlich nach § 14, S. 69 eine viel geringere Abhängigkeit von dem Anionenradius als die der Hauptreihen, weil bei steigendem Volumen des Anions dem normalen Absinken der Gitterenergie ein Ansteigen der Polarisationsenergie entgegenwirkt; vgl. auch § 16 und § 23.

Bei der Bildung der Ammoniakate verschwindet aber die Polarisationsenergie der Anionen. Zwar tritt dafür bei der Bindung von Ammoniak an das Kation starke Polarisation auf (vgl. auch § 30), aber der hierdurch gewonnene Energiebetrag ist natürlich unabhängig vom Anion. Da die bei der Aufweitung des Gitters zu überwindende Polarisationsenergie beim Jodid viel größer ist als beim Chlorid, wird die insgesamt beim Jodid gewonnene Energie kleiner sein als beim Chlorid; das Ammoniakat des Jodids wird also weniger stabil sein als das des Chlorids.

In einzelnen Fällen sind Ammoniakate von Verbindungen bekannt, die im ammoniakfreien Zustande nicht stabil sind. So ist $[CuJ_2]$ nicht beständig (vgl. § 15); wohl aber ist ein Ammoniakat bekannt, nämlich $CuJ_2 \cdot 3^1/_3 NH_3$. W. Biltz[1]) hat abgeschätzt, daß bei der Bildung dieses Ammoniakates aus dem hypothetischen CuJ_2 und Ammoniak etwa 60 kcal frei werden würden; da die Bildungswärme von $[CuJ_2]$ aus $[CuJ]$ und $[\frac{1}{2}J_2]$ auf — 11 kcal geschätzt werden kann, bleibt für die Reaktion: $[CuJ] + [\frac{1}{2}J_2] + 3^1/_3 (NH_3) = [CuJ_2 \cdot 3^1/_3 NH_3] + 49$ kcal eine positive Reaktionswärme verfügbar.

Für eine derartige Stabilisierung durch Komplexbildung sind noch sehr viele Beispiele bekannt, die von W. Biltz[2]) zusammenfassend besprochen sind. Dem CuJ_2 sehr ähnlich verhalten sich die Kobaltisalze, die abgesehen vom Fluorid nur in der Form komplexer Verbindungen bekannt sind.

Die für die Ammoniakate der Halogenide der Hauptreihen gültige Regel, daß Komplexverbindungen mit ein und demselben Kation oder Anion als Zentralion um so stabiler sind, je größer das andere Ion ist,

---

1) Vgl. W. Biltz u. H. G. Grimm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 145, 63 (1925).

2) Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 275 (1927).

gilt auch für die übrigen Komplexverbindungen der Hauptreihen. Kommt dabei, wie es meist der Fall ist, das komplexe Ion als Anion vor, so steigt die Stabilität mit zunehmendem Volumen oder abnehmender Ladung des Kations. So sahen wir bereits in § 31 Tabelle 23, daß die Polyhalogenide der Caesiumsalze stabiler sind als die der Rubidiumverbindungen. Ferner sind die Peroxyde der Alkalimetalle stabiler als die der Erdalkalimetalle. Von den Peroxyden der Alkalien sind die vom Caesium, von denen der Erdalkalimetalle die des Bariums am stabilsten[1]. Bei den Alkaliborfluoriden nimmt die Beständigkeit in der Reihenfolge Na, K, Rb, Cs zu[2].

Von den Alkalibisulfaten sind ebenfalls die Caesiumbisulfate die beständigsten. Ferner gibt Bariumsulfat erst bei viel höherer Temperatur Schwefeltrioxyd ab als Calciumsulfat.

Die Beständigkeit der Erdalkalikarbonate nimmt mit steigendem Volumen des Erdalkaliions zu, wie sich aus den folgenden Temperaturen ergibt, bei denen der Kohlensäuredruck eine Atmosphäre erreicht:

$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
230°	817°	1130°	1297°

Die Alkalikarbonate sind noch viel stabiler; nur das kleine, einfach geladene Lithium-Ion nähert sich auch hier wieder dem großen, aber zweifach geladenen Bariumion; Li_2CO_3 zersetzt sich bei 1270°.

Bei den Alkalibikarbonaten wird bei folgenden Temperaturen Atmosphärendruck erreicht:

$NaHCO_3$	$KHCO_3$	$RbHCO_3$	$CsHCO_3$
102°	157°	164,5°	175,5°

Die Erklärung ist in allen diesen Fällen völlig analog der für die Ammoniakate gegebenen. Bei der Bildung der Karbonate aus Oxyd und CO_2 muß die Gitterenergie des Oxydes überwunden werden; je kleiner diese ist, desto beständiger ist das Karbonat.

Nicht so einfach wie die Abhängigkeit von der Größe des nicht komplexbildenden Ions ist der Zusammenhang der Beständigkeit von Dipol-Komplex-Verbindungen mit der Größe des nachherals Zentralion auftretenden Ions zu übersehen. Wie wir bereits S. 184 hervorgehoben, werden die Ammoniakate von den Cs- zu den Li-Salzen hin beständiger. Nun wächst in dieser Richtung sowohl die Einlagerungs-

---

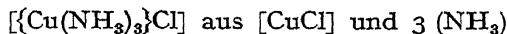
1) Vgl. W. Biltz, Naturw. 13, 500 (1925).

2) J. H. de Boer u. J. A. M. van Liempt, Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 124 (1927).

energie A als auch die Aufweitungsarbeit E, die ja der Gitterenergie symbat geht. Beide Größen sind aber in verschiedener Weise von $r_{Kat.}$ abhängig: A ist $\frac{1}{(r_{Kat.} + r_{NH_3})^2}$ angenähert proportional, U bzw. E dagegen $\frac{1}{r_{Kat.} + r_{An.}}$ · Da r_{NH_3} für Chloride und Bromide angenähert gleich $r_{An.}$ sein dürfte, wächst also A bei Verkleinerung von $r_{Kat.}$ schneller, als E. Dazu kommt, daß die einseitige Polarisation, die ja nur bei den Dipolmolekülen, nicht aber bei den Anionen des Koordinationsgitters auftritt, mit einer noch höheren Potenz von 1/r zunimmt.

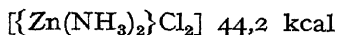
Schwerer ist die Abhängigkeit von der Ladung des Kations vorherzusagen. Hier ist wohl neben der geringeren Größe der höher geladenen positiven Ionen in erster Linie die einseitige Polarisation der NH_3-Moleküle dafür verantwortlich zu machen, daß bei Stoffen mit Koordinationsgitter die Beständigkeit der Ammoniakate von den Mono- zu den Di-, Tri- und Tetrahalogeniden steigt.

Dieser einseitigen Polarisation wegen sollte man auch erwarten, daß die Ammoniakate von Halogeniden der Nebenreihen beständiger sind als die der Hauptreihen. Auf diese einseitige Polarisation wies uns ja schon der Umstand hin, daß bei diesen Verbindungen die Ammoniakate stabiler sind als die Hydrate (vgl. § 30). Allerdings müssen wir berücksichtigen, daß bei den Bromiden und Jodiden der Nebenreihen die Aufweitungsenergie auch sehr groß wird. Bei den Chloriden ist diese Störung aber noch relativ klein, und man findet dann auch tatsächlich, daß die Ammoniakate von Chloriden der Metalle der Nebenreihen beständiger sind als die von Chloriden der Metalle der Hauptreihen. Obwohl z. B. das Cuproion sicher größer ist als das Lithiumion (vgl. Tabelle 3, S. 36), so ist doch die Bildungswärme von

$$[\{Cu(NH_3)_3\}Cl] \text{ aus } [CuCl] \text{ und } 3\,(NH_3)$$

größer als die von $[\{Li(NH_3)_3\}Cl]$; die Beträge sind 37,2 bzw. 34,5 kcal. Das Cadmium- und das Calciumion sind ungefähr gleich groß; die Bildungswärme von $[\{Cd(NH_3)_4\}Cl_2]$ beträgt 55,5 kcal, die von $[\{Ca(NH_3)_4\}Cl_2]$ 51,8 kcal. Das Zinkion ist etwas größer als das Magnesiumion; trotzdem beträgt die Bildungswärme von:

$[\{Zn(NH_3)_2\}Cl_2]$ 44,2 kcal

$[\{Mg(NH_3)_2\}Cl_2]$ 38,7 kcal[1]).

---

1) Die Werte der Bildungswärmen sind der Zusammenstellung von W. Biltz u. H. G. Grimm, Z. anorg. u. allgem. Chem. 145, 63 (1925) entnommen.

Tritt nun aber ein Kation aus den Nebenreihen des Periodischen Systems mit einem komplexen Anion zu einer festen Verbindung zusammen, so ist deren Stabilität geringer als bei einem Metallion aus den Hauptreihen, und zwar aus folgenden Gründen: Die Polarisierbarkeit von komplexen Ionen, wie $(CO_3)^{2-}$ oder $(SO_4)^{2-}$ usw. als Ganzes ist klein; deswegen spielt die Polarisation zwischen Kation und komplexem Anion [1]) weder im Li_2CO_3 noch im Ag_2CO_3 eine sehr wesentliche Rolle. Anders ist es aber bei den Oxyden, die beim Zerfall entstehen; während im Li_2O die Gitterenergie nicht wesentlich durch Polarisationsenergie erhöht ist, spielt die letztere beim Ag_2O eine sehr wesentliche Rolle. Dadurch wird der Zerfall von Ag_2CO_3 in CO_2 und Ag_2O erleichtert. Wir geben nachstehend die Temperaturen, bei denen einige Karbonate von Metallen der Nebenreihen einen Kohlendioxyddruck von einer Atmosphäre erreichen [2]):

Ag_2CO_3	$PbCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$
275^0	347^0	327^0	405^0

Diese Zahlen können mit den auf Seite 189 gegebenen Werten für Karbonate von Metallen der Hauptreihen verglichen werden.

In gleicher Weise läßt sich verstehen, warum die Nitrate von Metallen der Nebenreihen weniger stabil sind als die entsprechenden Verbindungen der Hauptreihen.

Vergleicht man die hier für den Zerfall von Ionenkomplexen in einfache Moleküle gefundenen Stabilitätsregeln mit den in § 15 angeführten Regelmäßigkeiten für den Zerfall einfacher Verbindungen in Atome, so erkennt man einen auffälligen Parallelismus.

Zerfallen komplexe Verbindungen in Moleküle, deren eins noch weiter zerfällt, so treffen wir erwartungsgemäß dieselben Regelmäßigkeiten an. So ist die Temperatur, bei der der Chlordruck eine Atmosphäre beträgt, nach N. Parravano und G. Malquori [3]) für $KAuCl_4$: 415^0, für $CsAuCl_4$: 486^0. Auch hier ist also die Caesiumverbindung stabiler als die Kaliumverbindung. Das Silbersalz $AgAuCl_4$ ist viel weniger stabil; seine Zersetzungstemperatur beträgt 294^0, während

1) Diese bezeichnet Goldschmidt als „Kontrapolarisation", weil sie der Polarisation innerhalb des Komplexes entgegenwirkt.

2) Diese Temperaturangaben finden sich, ebenso wie die vorhergehenden für die Karbonate und Bikarbonate bei F. Ephraim, Anorganische Chemie, Theodor Steinkopff, Dresden 1929.

3) Gazz. chim. 56, 23 (1926); vgl. W. Biltz, Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 280 (1927).

$AuCl_3$ selbst bereits bei 256,5° einen Chlordruck von einer Atmosphäre erreicht.

Die hier und in § 30 aufgestellten Stabilitätsregeln für komplexe Verbindungen fassen wir noch einmal im folgenden zusammen:

A. Einfluß des Zentralions.

1. Ein Komplexion ist umso stabiler, je höher die Ladung und je kleiner das Volumen des Zentralions ist, vorausgesetzt, daß die koordinierten Bestandteile einander nicht berühren (vgl. § 28).
2. Infolge der größeren Polarisierbarkeit und der größeren polarisierenden Wirkung der Kationen der Nebenreihen sind komplexe Ionen mit diesen Kationen als Zentralion stabiler als solche, bei denen ein Kation aus den Hauptreihen des Periodischen Systems Zentralion ist.
3. Die unter 2. angeführte Stabilitätszunahme durch einseitige Polarisation ist um so größer, je größer die Polarisierbarkeit der angelagerten Bestandteile ist. (Ammoniakate werden stabiler als Hydrate usw.)

B. Einfluß der außerhalb des Komplexes stehenden Ionen.

4. Komplexe Verbindungen sind um so stabiler, je größer das Ion ist, das mit dem komplexen Ion zu einer Verbindung zusammen tritt, bzw. je kleiner seine Ladung ist.
5. Bei den Ammoniakaten usw. der Halogenide der Metalle der Nebenreihen nimmt jedoch die Stabilität vom Chlorid zum Jodid hin ab.
6. Gehört das außerhalb des Komplexes stehende Kation zu den Nebenreihen, so ist die komplexe Verbindung weniger stabil, als wenn es sich um ein Ion der Hauptreihen handelt.

Unter Stabilität versteht man hier immer (wie in § 15) den Zerfall in ungeladene Bestandteile. Für die elektrolytische Dissoziation gelten andere Regeln.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich durchweg auf die Einlagerung irgend welcher Ionen oder Moleküle in Koordinationsgitter. Wir wollen nun noch einige Bemerkungen über Molekülgitter anschließen.

Während salzartige Fluoride kein NH_3 binden können (vgl. S. 187), ist dies bei in Molekülgittern kristallisierenden Fluoriden, wie BF_3, SiF_4, PF_5 usw. durchaus der Fall. Zur Erweiterung des Gitters, d. h. um die Moleküle weiter voneinander zu entfernen, ist hier natürlich nur eine

kleine Arbeit nötig. Das Ammoniak kann dann an die einzelnen Moleküle addiert werden, wobei das Ammoniakat im allgemeinen auch wieder ein Molekülgitter bildet[1]).

Dasselbe findet man bei der Addition von Schwefelwasserstoff, dessen Molekül einen kleineren Dipol besitzt als Ammoniak und gleichzeitig ein wenig größer ist. Schwefelwasserstoff ist nicht imstande, die Gitterenergie von Koordinationsgittern zu überwinden, so daß Thiohydrate nicht gebildet werden; wohl aber gehen viele Halogenide, die in Molekülgittern kristallisieren, derartige Verbindungen, wie z. B. $SnCl_4 \cdot 2\,H_2S$[2]), ein.

Jedoch ist nicht gesagt, daß dann, wenn eine Aufweitung möglich ist, nun auch Verbindungen zwischen NH_3 oder H_2S und den Einzelmolekülen gebildet werden. Die Kohlenstoff-Halogenide z. B. lösen zwar flüssigen Schwefelwasserstoff, geben aber keine Verbindungen[3]). Die Beständigkeit der Additions-Verbindungen wächst vielmehr mit der Größe des Kations und fällt mit der Größe des Anions; beides steht im Gegensatz zum Verhalten der normalen Koordinationsgitter.

Man kann dies nach W. Klemm[4]) folgendermaßen erklären. Bei der Bildung von Verbindungen wie $AlBr_3 \cdot NH_3$ bleibt das Einzelmolekül erhalten, d. h. der Zusammenhang des Al^{+++}-Ions mit den Br^--Ionen bleibt bestehen; die Anionen werden nur etwas beiseite geschoben, damit das Dipolmolekül an das Al^{+++}-Ion herantreten kann. Es ist einleuchtend, daß um so leichter Platz geschaffen werden kann, je größer das Kation und je kleiner das Anion ist.

Werden mehr NH_3-Moleküle angelagert, dann treten diese zwischen das Kation und die Anionen; die Verbindung geht dann allmählich

1) W. Biltz u. E. Rahlfs, Z. anorg. u. allg. Chem. **166**, 351 (1927).

2) W. Biltz u. E. Keunecke, Z. anorg. u. allg. Chem. **147**, 171 (1925). Über das ganz ähnliche Verhalten von PH_3 vgl. R. Höltje, Z. anorg. u. allgem. Chem. **190**, 241 (1930); **197**, 93 (1931).

3) Für die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ist das Verhältnis der zwischenmolekularen Kräfte in den Komponenten zu denen in der Lösung maßgebend. Sind die beiden Komponenten ähnlich, so ist zu erwarten, daß in der Lösung etwa gleiche zwischenmolekulare Kräfte herrschen wie in den Komponenten; es tritt dann meist Lösung ein, insbesondere bei höheren Temperaturen. Herrschen aber in der einen Komponente sehr starke Anziehungskräfte, in der Lösung dagegen nicht, so sind die Stoffe nicht mischbar. So zeigen CCl_4 und H_2S gegenseitige Löslichkeit, CCl_4 und H_2O dagegen nicht, weil im H_2O sehr starke Assoziationskräfte herrschen (vgl. S. 200).

4) Unveröffentlicht.

vom Molekülgitter ins Koordinationsgitter über. Die Monammine der Al-Halogenide, die von W. Klemm sehr eingehend untersucht wurden, sind aber noch typische Molekülgitter, auch das $AlCl_3 \cdot NH_3$, obwohl $AlCl_3$ selbst kein Molekülgitter, sondern vermutlich ein Schichtengitter bildet.

Ein ähnlicher Übergang vom Koordinations- in ein Molekülgitter scheint bei der Einwirkung von Essigsäure auf Berylliumoxyd zu erfolgen; denn für das basische Berylliumacetat ist nach H. Biltz und W. Biltz [1]) die Konstitution $\{Be[(CH_3 \cdot CO_2)_2Be]_3\}O$ wahrscheinlich. Daß hier durch Komplexbildung aus einem Koordinationsgitter ein Molekülgitter entstanden ist, scheint nach dem großen Unterschied in der Flüchtigkeit zwischen BeO und dem basischen Acetat und dessen Löslichkeit in Chloroform sehr wahrscheinlich. Die formelmäßige Analogie von $AlCl_3 \cdot NH_3$ und dem basischen Acetat ist ja ohne weiteres erkennbar.

§ 34. Assoziation.

Eine besondere Art der Komplexbildung ist die sogenannte Assoziation. Wenn sich zwei Moleküle, die ein permanentes elektrisches Moment besitzen, einander nähern, werden sie sich gegeneinander so einzustellen versuchen, daß ihre gegenseitige potentielle Energie ein Minimum

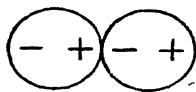
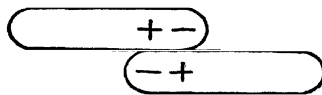



Fig. 48. Fig. 49.

darstellt. Die günstigste Stellung ist die in Fig. 48 wiedergegebene. Bei der Bildung eines solchen Doppelmoleküls wird die Energie $\frac{2\,p^2}{a^3}$ gewonnen, wobei p das elektrische Moment und a den Abstand der Dipolmittelpunkte bedeutet. Bei kugelförmigen Molekülen werden wir also stets diese Art der Assoziation finden.

Nun sind aber die meisten Moleküle nicht kugelförmig; es kann sein, daß aus Gründen des Molekülbaus bzw. wegen sehr unsymmetrischer Lage der Dipole eine andere Form der Assoziation auftritt, die durch Fig. 49 schematisch wiedergegeben ist; der Energiegewinn ist hier nur $\frac{p^2}{a^3}$ (vgl. dazu S. 202).

1) H. Biltz und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, Leipzig 1920, S. 212.

Bei der für kugelförmige Moleküle allein möglichen Assoziation gemäß Fig. 48 liegen die beiden Dipole auf derselben Achse; infolgedessen hat das entstandene Doppelmolekül ein größeres Dipolmoment als seine Komponenten; das in Fig. 49 gegebene Doppelmolekül hat hingegen kein Dipolmoment mehr. Welche Art von Assoziation vorliegt, kann man demnach aus dielektrischen Messungen ersehen.

Ist K die Dielektrizitätskonstante[1]) eines Stoffes, M das Molekulargewicht und d die Dichte, so gilt für dipolfreie Körper:

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

worin n_∞ den Brechungsindex (extrapoliert für unendlich lange Wellen, vgl. § 17) bedeutet. Der Ausdruck: $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d}$ wird als „Molekularpolarisation" (P) bezeichnet, während $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ die „Molekularrefraktion" (R) vorstellt; R_∞ ist, wie wir in § 17 sahen, der Polarisierbarkeit α proportional:

$$R_\infty = \frac{4\pi N}{3} \alpha.$$

N ist dabei die Loschmidt'sche Zahl.

Für Stoffe ohne permanentes Dipolmoment gilt also:

$$P = R_\infty = \frac{4\pi N}{3} \alpha.$$

Dieser Anteil an der Polarisation ist temperaturunabhängig. Er ist dadurch zu erklären, daß durch ein elektrisches Feld, wie wir S. 81 bereits erwähnten, in jedem Molekül ein Dipol induziert wird, der um so größer ist, je stärker das Molekül polarisierbar ist. Beim Entfernen des Feldes verschwindet auch der induzierte Dipol. Diese Erzeugung des induzierten Dipols erfolgt momentan, so daß wir zur Messung auch die sehr schnellen Wechselfelder eines Lichtstrahls benutzen können, wie es bei der Bestimmung des Brechungsexponenten ja auch tatsächlich geschieht.

Hat der untersuchte Stoff aber einen permanenten elektrischen Dipol, so strebt dieser danach, sich in Richtung des elektrischen Feldes einzustellen; diesem Richtungseffekt wirkt aber die Temperaturbewe-

---

1) die angibt, wievielmal so klein die Anziehung zweier geladener Körper in dem betr. Medium gegenüber der Anziehung im Vakuum ist.

gung entgegen. In diesem Falle ist daher P nicht mehr konstant, sondern von der Temperatur abhängig, weil zu dem eben genannten Ausdruck für die Molekularpolarisation noch ein von den Dipolen herstammendes Glied hinzukommt:

$$P = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{p^2}{3\,k\,T}\right)$$ [1].

In diesem Ausdruck stellt p das permanente Dipolmoment vor, während k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur ist. Da nur das Glied mit p von der Temperatur abhängig ist, kann man aus der Änderung von P mit der Temperatur das Dipolmoment einer Molekülart bestimmen.

Man kann das Dipolmoment übrigens auch noch auf einem anderen Wege ermitteln. Die Refraktion R wird durch die Anwesenheit eines permanenten Dipols nicht berührt, wenigstens solange wir mit Lichtwellen messen. Denn bei der Einstellung der permanenten Dipole in die Feldrichtung muß sich das ganze Molekül drehen; da nun bei den sehr schnellen Lichtschwingungen das Vorzeichen des elektrischen Feldes dauernd wechselt, kann die Drehung der Moleküle nicht schnell genug nachkommen. Würde man zu immer langsameren Schwingungen, d. h. großen Wellenlängen übergehen, so würden die Dipole schließlich doch nachkommen können, und wir würden bei sehr großen Wellenlängen neben der normalen Refraktion auch noch einen Dipolanteil messen. Man kann daher R_∞ nicht durch Messungen mit sehr langen Wellen gewinnen, sondern darf nur Messungen des Brechungsexponenten mit sehr kurzen Wellen berücksichtigen und muß aus der Dispersion der Refraktion den Wert für R_∞ extrapolieren. Mit R_∞ kennen wir $\frac{4\pi \cdot N\alpha}{3}$; ziehen wir dieses von dem statisch (d. h. mit unendlich langen Wellen) gemessenen P-Wert ab, so ergibt sich $\frac{4\pi \cdot N}{3} \cdot \frac{p^2}{3kT}$ und damit p auch ohne Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

Diese Methode, die u. a. auch für verdünnte Lösungen viel benutzt wird, ist aber nicht so zuverlässig, wie die erste; denn neben der reversiblen Polarisation der Elektronenhüllen und der Einstellung der Dipole kommt für P noch ein drittes, wenn auch kleines Glied in Frage, nämlich die Verschiebung der Atome eines mehratomigen Moleküls gegeneinander, die sehr schwer zu berücksichtigen ist.

1) Vgl. u. a. P. Debye, Polare Molekeln. S. Hirzel, Leipzig 1929.

Da sich nach dem oben Gesagten der Wert des Dipolmoments durch Assoziation ändert, werden wir den Assoziationsgrad durch die Bestimmung von P ermitteln können.

Ein bekanntes Beispiel für einen assoziierten Stoff ist das Wasser. Selbst im Wasserdampf von etwas mehr als 100° C und Atmosphärendruck befinden sich Doppelmoleküle; erst oberhalb 150° fand M. Jona[1]), der das Dipolmoment des Wassers in Dampfform bestimmte, keine Assoziation mehr. Für einfache Wassermoleküle ergab sich ein Dipolmoment von $p = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.; neuere Messungen von R. Sänger und O. Steiger[2]), die, um Assoziation auszuschließen, bei niedrigerem Drucke arbeiteten, bestätigten diese Zahl ($p = 1{,}847 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.). Bei tieferen Temperaturen (bis zu 117° C) fand Jona aber eine stets größer werdende Molekularpolarisation; hieraus folgt, daß Doppelmoleküle gemäß Fig. 48 vorhanden sind, die ein größeres elektrisches Moment besitzen als die Einzelmoleküle.

Aus seinen Beobachtungen berechnete Jona auch die für die Spaltung eines Doppelmoleküls in zwei einfache Moleküle notwendige Arbeit. Aus dieser Energie kann man den Abstand a der beiden Moleküle berechnen; dies wurde schon von Jona durchgeführt; dieser berücksichtigte aber nur die starren Dipole und kam so für den Abstand a zu dem unwahrscheinlich niedrigen Wert von $a = 1{,}59 \cdot 10^{-8}$ cm. Tragen wir aber auch der Tatsache Rechnung, daß der Dipol jedes Einzelmoleküls im anderen Molekül durch Polarisation wieder einen Dipol erregt, und berücksichtigen wir auch die Born'sche Abstoßung, so erhalten wir für die bei der Bildung des Doppelmoleküls gewonnene Energie μ den Ausdruck:

$$\mu = + \; 2\,(p + p_\alpha)^2 \qquad \frac{p_\alpha^2}{2\alpha} \qquad B$$

worin p_α den durch die Polarisation in jedem Molekül erregten Dipol und α die Polarisierbarkeit bedeuten; $(p_\alpha + p)$ entspricht also dem Gesamtdipol eines jeden Moleküls. Die drei Glieder bedeuten also nacheinander: den Energiegewinn infolge der gegenseitigen Anziehung der Dipole, die zur Erzeugung von p_α erforderliche Energie, die Bornsche Abstoßung.

Drücken wir mit Hilfe der Beziehungen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu}{\partial a} = 0$$

1) M. Jona, Physik. Z. 20, 14 (1919).
2) R. Sänger u. O. Steiger, Helv. Phys. Acta 1, 369 (1928).

p_α und B in p, α und a aus, so erhält man für die Spaltungsarbeit $D = \mu \cdot N$

$$D = \frac{p^2}{\alpha}\left(\frac{1}{q} - \frac{q-1}{3q^2}\right) \cdot N$$

worin $q = \frac{a^3}{2\alpha} - 1$ ist.

Setzt man nun für D den von Jona gefundenen Wert für die Spaltungsenergie $1{,}78 \cdot 10^{-12}$ Erg pro Doppelmolekül (bzw. 25,8 kcal pro Mol) ein und benutzt man ferner für p und α die aus Jona's Messungen folgenden Werte, nämlich:

$$p = 1{,}87 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

$$\alpha = 3{,}5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

dann hat man eine quadratische Gleichung, aus der man a, den Abstand zwischen zwei Molekülen, berechnen kann. Man erhält

$$a = 2{,}26 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Für den Radius des Wassermoleküls folgt hieraus:

$$r = 1{,}13 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Nach § 20 beträgt der Abstand eines Wasserstoffions vom Zentrum des Sauerstoffions $1{,}03 \cdot 10^{-8}$ cm, was mit dem oberen Wert übereinstimmt. Selbst die kleine Differenz liegt noch im richtigen Sinne, da ja der H^+-Kern beim H_2O wie auch beim NH_3 und den Halogenwasserstoffen etwas in die Elektronenhülle eingedrungen sein dürfte.

Schwefelwasserstoff ist im Gegensatz zum Wasser nicht assoziiert; hierfür kann man zwei Ursachen verantwortlich machen. Zunächst ist das Volumen des H_2S-Moleküls viel größer als das des Wassermoleküls; nach Tabelle 3 (S. 36) ist der Radius des Schwefelions mehr als 1,3 mal so groß als der des Sauerstoffions. Nehmen wir an, daß das Radienverhältnis von H_2S und H_2O etwa ebensogroß ist, so folgt, daß der Energiegewinn bei der Doppelmolekülbildung unter Annahme eines gleich großen Moments bereits 2,2 mal so klein würde. Außerdem ist aber auch das elektrische Moment von H_2S viel kleiner; es beträgt nur $1{,}0 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. Da die gegenseitige Energie zweier Dipole gleich dem Quadrat des Dipolmoments ist, so würde die Energie für die Bildung von $(H_2S)_2$ wegen des kleineren p-Wertes allein 3,2 mal so klein wie beim Wasser; berücksichtigt man noch den Unterschied in den Radien, so ist die gesamte, durch die Dipolanziehung gewonnene Energie beim H_2S nur $^1/_7$ von der des Wassers. Dies würde heißen, daß H_2S unter denselben Druck- und Volumverhältnissen auf ungefähr -220^0 abgekühlt werden müßte, um dieselbe Assoziation zu geben wie Wasserdampf bei 120^0 C.

Die Erscheinung, daß das permanente Dipolmoment beim Größerwerden des Moleküls abnimmt, finden wir außer beim H_2O und H_2S auch bei den Halogenwasserstoffen, sowie bei der Reihe NH_3, PH_3, usw. (Vgl. Tabelle 30 sowie Tabelle 21, S. 147.)

Tabelle 30.
Dipolmomente von Wasserstoffverbindungen.

	$p \cdot 10^{18}$		$p \cdot 10^{18}$		$p \cdot 10^{18}$
HF	—	H_2O	1,85	H_3N	1,50
HCl	1,03	H_2S	0,93	H_3P	0,55
HBr	0,79			H_3As	0,15
HJ	0,38				

Dies erscheint vielleicht einigermaßen befremdend, da doch die Abstände der geladenen Bestandteile in dieser Reihenfolge größer werden. Das gesamte Dipolmoment ist aber, wie wir bereits in § 19 sahen, gleich dem Unterschied zwischen dem durch die Lage der Ladungen bedingten und dem im negativen Ion induzierten Dipol. Dieser induzierte Dipol nimmt bei zunehmendem Volumen schneller zu als der durch die Ladungen verursachte Dipol; die Folge ist, daß das gesamte Dipolmoment abnimmt.

Obwohl wir das Dipolmoment vom HF nicht kennen, können wir doch in Tabelle 30 aus dem Gang der Dipolmomente ableiten, daß es groß genug sein dürfte, um Assoziation hervorzurufen, zumal bei der Kleinheit vom HF die Dipole sich hinreichend dicht einander nähern können. Die Doppelmolekülbildung des HF ist ja auch tatsächlich eine bekannte Erscheinung; ja wir finden im HF-Gas sogar $(HF)_6$-Aggregate[1]).

Da beim HCl und besonders auch beim HBr und HJ die Dipolmomente wieder kleiner, die Volumina größer werden, ist ebenso wie beim H_2S keine Assoziation mehr festzustellen.

NH_3 besitzt auch noch in gasförmigem Zustande geringe Assoziation; beim PH_3 dürfte dies nicht mehr der Fall sein.

Auch bei Salzdämpfen kann man unter gewissen Umständen Assoziation erwarten. Die Alkalihalogenidmoleküle besitzen Dipolmomente von der Größenordnung $10 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. (vgl. § 19); ihr Volumen ist aber recht groß; außerdem liegen die Temperaturen, bei

1) J. Simons u. J. H. Hildebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 2183 (1924).

denen sie Dampf von genügend hohem Druck geben, so hoch, daß durch die Temperaturbewegung alle Assoziation wieder aufgehoben wird[1]).

Beim $AlCl_3$ dagegen beobachten wir im Gaszustande noch Doppelmoleküle, obwohl die bei der Bildung von (Al_2Cl_6) aus $2(AlCl_3)$ frei werdende Energie von ungefähr der gleichen Größe sein dürfte wie für die Bildung von (K_2Cl_2) aus 2 (KCl)[2]). Diese (Al_2Cl_6)-Moleküle treten aber als Hauptbestandteil des Gases nur bis etwa 500° auf; oberhalb dieser Temperatur wird die Spaltung merklich, bei 750° sind im wesentlichen nur noch Einzelmoleküle vorhanden[3]). Auch für KCl haben wir also oberhalb dieser Temperatur im wesentlichen nur Einzelmoleküle zu erwarten; da KCl erst bei etwa 1400° C siedet, ist ein Auftreten von Doppelmolekülen unwahrscheinlich. Wenn wir solche beim $AlCl_3$ beobachten, so ist dies nur eine Folge der sehr viel größeren Flüchtigkeit dieses Stoffes.

Sehr merkwürdig ist es, daß CuCl, CuBr[4]) und AuCl[5]) im Dampf Doppelmoleküle bilden; CuJ ist dagegen monomolekular. Diese Doppelmoleküle sind durch Dipol-Vorstellungen allein nicht zu erklären; denn die Dipole dieser Verbindungen sind eher kleiner als die der Alkalihalogenide und andererseits liegen die Siedepunkte nicht so sehr viel niedriger. Cu^{+1} und Au^{+1} besitzen aber noch Elektronen, die relativ leicht abgegeben werden; es ist also möglich, daß diese bei der Bildung der Doppelmoleküle irgendwie eine Rolle spielen.

In noch stärkerem Maße als der Dampf wird die **Flüssigkeit** assoziiert sein. Überlegt man mittels Modellberechnungen beim Wasser, welche Form der Assoziation am wahrscheinlichsten ist, so kommt man zu dem Schlusse, daß sich vermutlich Komplexe aus vier Molekülen bilden werden, die gemäß Fig. 50 angeordnet sind. In flüssigem Zustande wird Wasser dann also $(H_2O)_4$- bzw. $(H_2O)_6$-Moleküle bilden; auf Grund anderer Erfahrungen hatte man dies früher schon vermutet[6]).

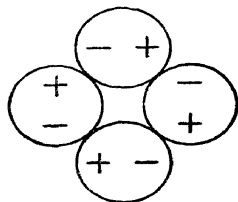



Fig. 50.

Aus denselben Modellberechnungen folgt, daß die größte Energie beim Zusammentritt der beiden

1) Die Siedepunkte der Alkalihalogenide liegen etwa bei 1400° C (vgl. auch § 24).
2) H. Hansen, Z. physik. Chem. B 8, 1 (1930).
3) L. F. Nilson u. O. Petterson, Z. physik. Chem. 1, 69 (1887).
4) K. Jellinek u. A. Rudet, Z. physik. Chem. A 143, 55 (1929).
5) W. Biltz, W. Fischer u. R. Juza, Z. anorg. u. allgem. Chem. 176, 125 (1928).
6) Vgl. auch in W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 383. Stuttgart 1926.

ersten Einzelmoleküle gewonnen wird; bei der Vereinigung dieser Doppelmoleküle zu größeren Komplexen sind die Energieänderungen viel kleiner.

Da die großen Komplexe, die Fig. 50 schematisch darstellt, insgesamt kein Dipolmoment mehr besitzen, wird die Molekularpolarisation von flüssigem Wasser kleiner sein als die von dampfförmigem; sie beträgt in der Tat für flüssiges Wasser nur ungefähr $^1/_3$ von der der einfachen Moleküle.

Denselben Typus der Assoziation repräsentieren auch die primären Alkohole, die ebenso wie die Wassermoleküle eine beim Sauerstoff gewinkelte Dreiecksstruktur besitzen[1]). Das Dipolmoment ist nur wenig kleiner als das des Wassers; es ist für alle aliphatischen primären Alkohole ziemlich gleich groß (ungefähr $1{,}6 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.). Jona[2]) fand auch tatsächlich für Äthylalkoholdampf dieselbe Abweichung wie für Wasserdampf. Durch eine Messung der Molekularpolarisation von Alkohol in verdünnter benzolischer Lösung wurde dies neuerdings bestätigt. In sehr verdünnter Benzollösung besitzt Äthylalkohol dasselbe Moment wie in unassoziiertem Gaszustande; wird die Lösung konzentrierter gewählt, so findet man ein größeres scheinbares Moment bis zu einem bestimmten Maximum; bei noch größerer Konzentration fällt das scheinbare Moment, so daß für reinen, flüssigen Äthylalkohol ein kleineres scheinbares Moment gefunden wird als in den Einzelmolekülen[3]).

Einen anderen Typus der Assoziation repräsentiert das Nitrobenzol. Dieses Molekül besitzt ein recht großes elektrisches Moment, nämlich $3{,}9 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. Man darf sich dieses hier aber nicht inmitten eines kugelförmigen Moleküls vorstellen, sondern in der Nitrogruppe, d. h. also asymmetrisch zum Molekül[4]). Derartige Moleküle können dann auch nicht die in Fig. 48 (S. 198) dargestellte Assoziation geben; sie werden sich vielmehr gemäß Fig. 49 (S. 198) anordnen. Ein derartiges Doppelmolekül besitzt kein Dipolmoment mehr. Bei Messungen an in Benzol gelöstem Nitrobenzol fand man dann auch mit steigender Konzentration ein ganz regelmäßiges Absinken des scheinbaren Dipolmoments; ein Ansteigen bis zu einem Maximum wie beim Alkohol konnte

1) Vgl. u. a. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. B 3, 128 (1929), sowie § 51.
2) M. Jona, Physik. Z. 20, 14 (1919).
3) Vgl. P. Debye, Polare Molekeln, S. 17.
4) Auch beim Äthyl- und sogar beim Methylalkohol liegt das Moment etwas asymmetrisch; vgl. S. 163; es ist daher eigentlich merkwürdig, daß man hier nicht dieselbe Art der Assoziation findet wie für Nitrobenzol!

selbst dann nicht festgestellt werden, wenn man von den größten Verdünnungen ausging. Einen analogen Fall von Assoziation finden wir bei den Ketonen; alle Ketone R · CO · R′ haben wieder praktisch dasselbe Dipolmoment, nämlich ungefähr $2{,}74 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.[1]). Das Auftreten der Assoziation hängt hier sehr deutlich von der Größe der Radikale R und R′ ab. Während das scheinbare Moment des reinen flüssigen Acetons nur die Hälfte dieses Wertes beträgt, fällt es bei flüssigem Hexamethylaceton nur auf $^2/_3$ des Wertes für das Moment des isolierten Moleküls.

Die bereits S. 196 genannte Formel:

$$P = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{p^2}{3kT}\right)$$

zeigt, daß die Molekularpolarisation bei Temperaturerhöhung abnimmt. Bei assoziierten Flüssigkeiten wird aber der Assoziationsgrad bei Erhöhung der Temperatur kleiner; war, wie beim Wasser und Alkohol, das Moment durch Assoziation vergrößert, so wird das scheinbare Moment bei Temperaturerhöhung abnehmen; dies wirkt dem Absinken der Molekularpolarisation entgegen, so daß diese bei Temperaturerhöhung sogar zunehmen kann. Eine Untersuchung von Smyth und Morgan[2]) zeigt, daß dieses beim Äthylbromid auch tatsächlich der Fall ist.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Assoziation nicht in allen Fällen durch Dipolmessungen verfolgt werden kann. Bei vielen organischen Molekülen findet man kein Dipolmoment, da die in den Molekülen vorkommenden partiellen Momente einander gerade aufheben. Auf diese Fragen kommen wir im § 51 noch zurück. Hier wollen wir nur bemerken, daß sich die Moleküle mit ihren partiellen Momenten anziehen werden, und daß so Assoziation durchaus möglich ist; diese kann sich in diesem Falle natürlich nicht in einer Zu- oder Abnahme des Dipolmoments äußern, da dies im ganzen Null ist und bleibt. So besitzt z. B. das CO_2-Molekül ja nur deshalb kein Dipolmoment, weil die Momente der beiden C = O-Bindungen gleich und entgegengesetzt gerichtet sind. In derartigen Fällen kann sich die durch die Anziehung der partiellen Momente zweier verschiedener Moleküle mögliche Assoziation gegebenenfalls in Abweichungen von den Gasgesetzen äußern[3]).

---

1) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. **B 2**, 39 (1929).
2) C. P. Smyth u. D. O. Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1547 (1928).
3) Vgl. A. Eucken u. L. Meyer, Z. physik. Chem. **B 5**, 452, 462 (1929).

Kapitel IX.

Hydratation[1]) und Löslichkeit.

§ 35. Hydratationswärme.

Im vorhergehenden konnten wir zeigen, daß die Vorstellung von der elektrostatischen Valenzkraft auf sehr vielen Gebieten der Chemie mit großem Erfolge angewendet werden kann; wir wollen uns nun fragen, ob dieses Bild auch einen Einblick in die Reaktionen gewährt, die sich beim Lösen einer Verbindung in einer anderen abspielen. Hierbei werden wir uns auf wässerige Lösungen beschränken und besonders die Fälle behandeln, in denen der gelöste Stoff in Ionen zerfällt.

Zuerst wollen wir uns die Frage stellen, mit welcher Energieänderung das Lösen eines Elektrolyten in Wasser verbunden ist.

Wenn wir ein Salz zu unendlicher Verdünnung auflösen, so wird dabei eine bestimmte Lösungswärme L frei, die sowohl positiv als auch negativ sein kann.

Wir können aber auch auf anderem Wege zu einer unendlich verdünnten Lösung gelangen. Wir zerlegen erst die Verbindung in gasförmige Ionen, wobei wir die Gitterenergie U der Verbindung zu überwinden haben; die gebildeten Ionen lösen wir dann in Wasser, wobei pro Grammolekül eine bestimmte Energie (H) frei wird, die wir als Hydratationsenergie oder Hydratationswärme der Ionen des Salzes bezeichnen wollen. Da wir bei diesem Vorgang zu demselben Endresultat kommen wie bei der direkten Auflösung, gilt die Beziehung:

$$-U + H = L.$$

L ist positiv, wenn beim Lösungsvorgang Wärme frei wird.

Da die Gitterenergie im allgemeinen berechenbar, bzw. aus anderen thermischen Daten ableitbar ist, kann man H angeben, sobald die Lösungswärme für unendliche Verdünnung bekannt ist. Da außerdem $U \gg L$ ist, macht es für H in vielen Fällen nicht viel aus,

1) Wir befassen uns hier nicht mit dem experimentellen Nachweis der Hydratation; vgl. dazu z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 447, Stuttgart 1926.

wenn wir an Stelle der Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung die Lösungswärme in einem großen Volumen Lösungsmittel einsetzen.

Die Hydratationsenergie wird eine additive Größe sein, da die Ionen sowohl in dem angenommenen (hypothetischen) Gaszustand als auch in der unendlich verdünnten Lösung vollkommen voneinander unabhängig sind. Bestimmen wir also aus dem Unterschied zwischen Gitterenergie und Lösungswärme für unendliche Verdünnung die Hydratationswärme H_{AB} des Salzes AB, so bedeutet dies die Summe der Hydratationswärmen der Ionen. Wir können H_{AB} immer in zwei Teile H_A und H_B spalten, die die Hydratationswärme (pro Grammmolekül) für jedes der Ionen vorstellen. Daraus folgt[1]), daß die Differenz der Hydratationsenergien eines Chlorids und eines Bromids desselben Metalls unabhängig vom Kation ist; ferner ist der Unterschied zweier Chloride gleich dem zweier Bromide mit den gleichen Kationen. Die Additivität der Hydratationswärmen zeigt sich unmittelbar in der folgenden Tabelle 31, die im Prinzip bereits durch Fajans gegeben wurde, hier aber auf die neusten Werte für die Gitterenergie und Lösungswärmen bezogen ist. Man sieht, daß die unter Δ angeführten Differenzen recht gut konstant sind.

Es ist nun natürlich wünschenswert, die Hydratationsenergien für jedes einzelne Ion zu kennen. Auch hierzu zeigte Fajans den Weg; seine Berechnung wurde später durch Born[2]) verbessert; wir geben hier Formeln und Resultate in der korrigierten Form wieder.

Die Energie U[3]), die gewonnen wird, wenn ein Ion aus einer Elektrode in Lösung geht, ist aus der elektromotorischen Kraft dieser Elektrode mittels der bekannten Helmholtz-Gibbs'schen Gleichung

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}$$

zu berechnen. Besteht zwischen Elektrode und Lösungsmittel ein „absoluter" Potentialunterschied π, so ist die Arbeit A, die geleistet werden muß, um ein Gramm-Ion aus der Elektrode in Lösung zu bringen, gleich $nF\pi$ (n = Wertigkeit, F = elektrochemisches Äquivalent), während die gesamte Energieänderung U, d. h. also die gesuchte Bildungswärme des gelösten Ions aus einem Atom des Metalls, bestimmt wird durch

$$nF\pi - U = nFT \frac{\partial \pi}{\partial T}.$$

1) K. Fajans, Verhandl. deut. physik. Ges. 21, 549, 709 (1919).
2) M. Born, Z. Phys. 1, 45 (1920).
3) U hat natürlich nichts mit der Gitterenergie zu tun!

Tabelle 31.
Hydratationswärmen der Alkalimetallhalogenide in kcal.

	F	△	Cl	△	Br	△	J
Li	**253**	39	**214**	12	**202**	11	**191**
△	34		34		26		23
Na	**219**	39	**180**	4	**176**	8	**168**
△	25		21		21		22
K	**194**	35	**159**	4	**155**	9	**146**
△	—		4		4		4
Rb	—	—	**155**	4	**151**	9	**142**

Nach Messungen von Ostwald[1]) ist U bei Wasserstoff innerhalb der Versuchsfehler nicht von Null verschieden; für andere Ionen hat U einen von Null verschiedenen Betrag, der anzugeben ist, wenn man U_{H^+} kennt.

Die Bildung eines gelösten Ions aus einem Atom in der Elektrode können wir in eine Anzahl von Stufen zerlegen. Wir wollen von einer mit Wasserstoffmolekülen beladenen Platin-Elektrode ausgehen und lassen zunächst ein Wasserstoff-Molekül verdampfen (sehr kleiner Energieaufwand, den wir hier nicht zu berücksichtigen brauchen), spalten das Molekül in Atome ($\frac{1}{2}D_{H_2}$), entreißen dem Wasserstoffatom ein Elektron (I_H) und lassen dieses Elektron durch die Platinelektrode aufnehmen; die dabei frei werdende Energie ψ ist aus der Austrittsarbeit von Elektronen aus Platin im Vakuum, die aus der Veränderung der Elektronenemission mit der Temperatur bestimmt werden kann, auf + 100 kcal abzuschätzen. Schließlich bringen wir das übriggebliebene positive Wasserstoff-Ion aus dem Gaszustand in die Lösung, wobei H_{H^+} frei wird. Hieraus folgt dann:

$$H_{H^+} = {}^1/_2 D_{H_2} + I_H - \psi + U_{H^+}$$
$$H_{H^+} = 50 + 312 - 100 + 0 = 262 \text{ kcal.}$$

In analoger Weise findet Fajans H_{K^+} gleich 82 kcal. Die Berechnung der übrigen Ionen ist dann durch Subtraktion leicht möglich.

1) W. Ostwald, Z. physik. Chem. 11, 506 (1893).

Es fragt sich aber, ob man den so abgeleiteten Werten von H_{H^+} und H_{K^+} viel Vertrauen schenken darf; denn in den Gleichungen kommen eine Anzahl Größen vor, z. B. π und ψ, die nicht ganz sicher sind. Da aber H_{H^+} und H_{K^+} unabhängig voneinander bestimmt sind, können wir z. B. H_{H^+} nachprüfen, indem wir die Differenz $H_{H^+} - H_{K^+}$ aus dem Unterschied zwischen Lösungswärmen und Molekül- bzw. Gitterenergie von HCl und KCl berechnen und so H_{H^+} aus H_{K^+} ableiten. Man findet dann $H_{H^+} = 255$ kcal.

Nachdem wir so einen bzw. zwei Einzelwerte erhalten haben, können wir die in Tabelle 31 gegebenen Summen aufteilen. Tabelle 32, S. 212 enthält die auf diese Weise berechneten Hydratationswärmen einer Anzahl von Ionen. Der absolute Wert für die Hydratationsenergie bleibt bei allen diesen Ionen unsicher.

Es ist leicht einzusehen, warum so wesentliche Energiebeträge gewonnen werden, wenn ein isoliertes Ion in eine wäßrige Lösung gebracht wird. Es handelt sich hierbei um das Übertragen einer Ladung aus dem Vakuum in ein Dielektrikum mit einer sehr hohen Dielektrizitätskonstante; es läßt sich leicht ableiten, daß bei diesem Vorgang Energie gewonnen wird (vgl. S. 208). Die Hydratationsenergie ist eben infolge der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers so hoch; und durch diese hohe Hydratationsenergie der Ionen ist dann auch die Löslichkeit so vieler Salze in Wasser unter elektrolytischer Dissoziation bedingt; in Stoffen mit niedriger Dielektrizitätskonstante lösen sich ja die meisten Salze nicht. Es ist also nicht verwunderlich, daß im allgemeinen zwischen der Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit und ihrem Dissoziationsvermögen ein gewisser Zusammenhang besteht[1]).

Auch Kossel hat bereits auf die wichtige Rolle hingewiesen, die die dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels bei der elektro-

---

1) W. Nernst; vgl. Theoretische Chemie S. 439 Stuttgart 1926; P. Walden, Elektrochemie nicht wässeriger Lösungen. Leipzig, 1924. K. Fredenhagen (Z. physik. Chem. A 152, 321 (1931) weist mit Nachdruck darauf hin, daß diese Regel in vielen Fällen nicht einmal angenähert gilt; so ist z. B. HCN trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Salze. Ein strenger Parallelismus ist auch gar nicht zu erwarten; denn einmal geht die Dielektrizitätskonstante wegen der Assoziationserscheinungen nicht immer dem Dipolmoment parallel (vgl. § 34) und ferner ist auch die Energie der Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle an die Ionen, die ja nach § 37 als Komplexbildung aufgefaßt werden kann, durchaus nicht nur von der Größe des Dipolmoments abhängig (vgl. z. B. S. 163).

lytischen Dissoziation spielen. Sein Gedankengang war etwa der folgende: Löst man in einem Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante, die nicht viel von 1 verschieden ist, so sei die Wärmebewegung bei Zimmertemperatur nicht imstande, die Gitterenergie (bzw. die Molekülenergie) zu überwinden und zur elektrolytischen Dissoziation zu führen. In einem Medium mit größerer Dielektrizitätskonstante sei aber diese Trennungsenergie viel kleiner, beim Wasser sogar so klein, daß die Wärmebewegung eine starke elektrolytische Dissoziation der binären einfach geladenen Verbindungen zustande bringen könne. Diese von Kossel seiner Zeit gegebene Begründung ist aber nicht ganz korrekt. Es trifft in der Tat zu, daß nur eine Arbeit A

$$A = \frac{e^2}{K\,(a + b)}, \quad \text{nicht} \quad \frac{e^2}{a + b}$$

gewonnen wird, wenn sich zwei Ionen in einer Flüssigkeit mit der Dielektrizitätskonstante K aus dem Unendlichen bis zu dem Abstande $(a + b)$ nähern; dieser Ausdruck hat aber nur dann Gültigkeit, wenn die Ionen sich auch im Abstande $(a + b)$ noch ganz im Dielektrikum befinden. Im festen Salz oder überhaupt immer, wenn zwei Ionen sich bis zur Berührung nähern, ist diese Voraussetzung aber nicht erfüllt; die Kossel'sche Überlegung trifft zwar im Grunde das Richtige, darf aber nicht in dieser Form begründet werden.

§ 36. Berechnung der Hydratationswärme nach Born und Webb (Kontinuumstheorie).

So einfach die Berechnung der Hydratationsenergie im Prinzip auch erscheinen mag, so ist sie doch nicht exakt auszuführen; wir werden daher von einer Reihe von Näherungen Gebrauch machen müssen, um ein ungefähres Bild von der Größenordnung der Hydratationsenergie zu erhalten. Bei diesen Überlegungen spielt das Volumen der Ionen eine entscheidende Rolle; dieses Volumen denken wir uns gegeben, und zwar benutzen wir für die Ionenradien die von Goldschmidt und Pauling (Tabelle 3, S. 36) gefundenen Werte. Als Beispiel für die Berechnung wählen wir Natriumchlorid; die Ionenradien sind hier:

$$r_{Cl^-} = 1{,}81 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}; \quad r_{Na^+} = 0{,}98 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die erste Schätzung der Hydratationsenergie wurde von Born[1]) auf Grund der nachstehenden Überlegung durchgeführt: Ein isoliertes Ion besitzt ein elektrisches Feld, dem ein gewisser Energieinhalt ent-

1) M. Born, Z. Physik. 1, 45 (1920).

spricht, der zum Aufbau dieses Feldes aufgewandt werden muß. Nun ist zur Erzeugung einer Feldstärke E in einem Volumen-Element dV die Energie $\frac{E^2}{8\pi}$ dV erforderlich.

Die Feldstärke in einem Volumen-Element dV im Abstande r vom Ion ist gleich $\frac{e}{r^2}$; da die Feldstärke nur von r abhängt, ist sie auf der Oberfläche einer beliebigen Kugel, in deren Mittelpunkt sich das Ion befindet, konstant. Als Volumen-Element dV benutzen wir infolgedessen den Inhalt einer Kugelschale mit dem Radius r und der Dicke dr; dann ist:

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$

Die Gesamtenergie des Feldes wird dann:

$$\frac{1}{8\pi}\int E^2\, dV = \frac{1}{8\pi}\int_{r_I}^{\infty} \frac{e^2}{r^4}\, dV = \frac{1}{2}\int_{r_I}^{\infty} \frac{e^2}{r^2}\, dr = +\frac{e^2}{2 r_I}.$$

r_I ist dabei der Radius des Ions. Diese Energie ist aber nur dann im Felde eines kugelförmigen Ions mit der Ladung e und dem Radius r_I aufgehäuft, wenn dieses Ion sich im Vakuum befindet. In einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante K beträgt sie dagegen nur

$$+\frac{e^2}{2 K r_I}.$$

Wenn man also ein Ion aus dem Vakuum ins Wasser bringt, für das K = 80 ist, so verschwindet das Feld im Vakuum und wir gewinnen die in ihm aufgehäufte Energie; dagegen müssen wir das Feld im Dielektrikum neu aufbauen und dafür Energie zuführen; insgesamt wird also als „Hydratationsenergie“ frei:

$$H = \frac{e^2}{2 r_I} - \frac{e^2}{2 r_I K} = \frac{e^2}{2 r_I}\left(1 - \frac{1}{K}\right).$$

Für NaCl findet man auf diese Weise als Hydratationsenergie pro Grammolekül:

$$(H_{Cl^-} + H_{Na^+}) = 89 + 165 = 254 \text{ kcal}.$$

Dieser Wert weicht von dem experimentell bestimmten (180 kcal) sehr stark ab.

Diese Abweichung ist nicht verwunderlich; denn Voraussetzung für die angeführte Berechnung ist, daß sich das Wasser auch in der nächsten Umgebung der Ionen als kontinuierliches, unzusammendrück-

bares Dielektrikum verhält, dessen dielektrische Eigenschaften unabhängig von der Feldstärke sind; außerdem ist die Energie vernachlässigt, die nötig ist, um für das Ion zwischen den Wassermolekülen Platz zu schaffen (vgl. S. 215). Nun ist die Dielektrizitätskonstante K tatsächlich keine Konstante, sondern eine Funktion von Feldstärke und Temperatur. Webb[1]) verbesserte die Berechnung der Hydratationswärme, indem er die sehr bedeutende Veränderung von K mit der Feldstärke berücksichtigte und außerdem noch eine Korrektur für die zur Kompression des Wassers in der unmittelbaren Umgebung des Ions erforderliche Energie anbrachte.

S. 195 haben wir bereits besprochen, daß die Dielektrizitätskonstante K $\left(\text{oder genauer die Molekularpolarisation } P = \frac{K-1}{K+2} \cdot MV\right)$ durch zwei Faktoren bestimmt wird: In einem elektrischen Feld tritt bei allen Molekülen eine Polarisation der Elektronenhülle ein; die so erzeugten Dipole verursachen ein Feld, das dem ursprünglichen entgegengesetzt ist. Der hierdurch bewirkte Beitrag zu P ist unabhängig von der Temperatur. Besitzen die Moleküle aber außerdem noch einen permanenten Dipol, so werden die Dipole, die ohne Feld eine regellose Verteilung besitzen — wenigstens im Gaszustande, vgl. aber § 34! — gerichtet. Dieser richtenden Wirkung des Feldes wirkt die Temperaturbewegung entgegen; infolgedessen ist der von den Dipolen herrührende Anteil von P temperaturabhängig; die hierfür zuständige Gleichung ist S. 196 angegeben.

Damals haben wir uns nicht weiter mit dem Einfluß der Feldstärke befaßt; denn bei den schwachen Feldern, die bei der Messung von K benutzt werden, ist der Polarisations- und ebenso auch der Dipolanteil von P — konstante Temperatur vorausgesetzt — konstant, weil sowohl die Verschiebung der Elektronenhülle als auch der Richteffekt proportional der Feldstärke sind. Bei sehr starken Feldern bleibt diese Proportionalität für die Polarisation der Elektronenhüllen nur angenähert bestehen; denn die Polarisierbarkeit wird ja um so kleiner, je stärker schon polarisiert ist. Noch mehr wird der Richteffekt betroffen. Man sieht leicht ein, daß bei sehr großen Feldstärken einmal alle Dipole gerichtet sein werden und daß dann eine weitere Erhöhung der Feldstärke nichts mehr ausmacht. In diesem Falle wird also bei konstanter Temperatur sowohl der induzierte als

---

1) T. H. Webb, J. Am. Chem. Soc. 48, 2589 (1926).

auch der durch den Richteffekt bedingte Anteil von P und damit auch K mit der Feldstärke fallen.

Beim Wasser mit seinem großen Dipolmoment macht der Polarisationsanteil von K viel weniger aus als der von dem Richteffekt herrührende. Wir werden also bei den sehr starken Feldern, die in der nächsten Umgebung der Ionen herrschen, einen kleineren — und mit dem Abstand vom Ion variablen! — Betrag von K einzusetzen haben, als wir bei den üblichen schwachen Feldern bei der Dielektrizitätskonstanten-Bestimmung gemessen haben. Webb führte die Berechnung von K als Funktion der Feldstärke auf Grund der eben skizzierten Vorstellungen durch.

Unter Berücksichtigung dieser Feldstärkenabhängigkeit von K gibt Webb folgende Formel für die Hydratationswärme eines Ions:

$$\frac{e^2}{2\,r_I}\left(1 - \frac{1}{K_{r_I}}\right); \qquad (1)$$

dabei bedeutet K_{r_I} die Dielektrizitätskonstante in der unmittelbaren Umgebung eines Ions der Größe r_I. K_{r_I} ist nach dem Gesagten stets kleiner als K; außerdem fällt K_{r_I} mit abnehmendem r_I.

Dieser Ausdruck gibt aber die Energie, die gewonnen wird, wenn ein Gramm Ionen in Wasser gebracht wird, noch nicht vollständig; außerdem muß noch berücksichtigt werden, daß bei der Auflösung eine Kompression des Wassers durch die Ionen erfolgt.

Löst man nämlich ein Grammolekül eines Salzes in Wasser zu einer sehr verdünnten Lösung auf, so sollte, wenn $\frac{4}{3}\pi(r_K^3 + r_A^3)$ die Eigenvolumina von Kation und Anion bedeuten, eine Volumenvermehrung um $N\frac{4}{3}\pi(r_K^3 + r_A^3)$ auftreten; tatsächlich ist aber das Volumen der Lösung immer kleiner als die Summe der Volumina von Wasser und festem Salz, d. h. es tritt eine Kompression ein, die man nach Nernst als „Elektrostriktion" bezeichnet und die aus dem spezifischen Volumen sehr verdünnter Lösungen ohne Schwierigkeit anzugeben ist. Die für diese Kompression erforderliche Arbeit setzt Webb ebenfalls in Rechnung.

Aus Gleichung (1) könnte man bei Berücksichtigung der Kompressionsarbeit die Hydratationsenergie unter Benutzung der Goldschmidt-Pauling'schen Radien ohne weiteres berechnen; Webb geht aber so vor, daß er die Größe der hier zu benutzenden Radien erst durch eine besondere Betrachtung gewinnt. Es ist ja nicht ohne

weiteres sicher, ob man die Goldschmidt-Pauling'schen Radien hier benutzen darf. Denn diese gelten eigentlich ja nur für das Kristallgitter und auch hier nur unter der Voraussetzung, daß die Koordinationszahl gleich 6 ist; sie verändern sich schon bei Variation der Koordinationszahl recht erheblich[1]).

Webb geht daher so vor. Er erhält für die Differenz der Hydratationsenergie zweier Salze mit gleichem Anion nach Gleichung (1)

$$(H_a - H_b) = N\left\{\frac{e^2}{2\,r_a}\left(1 - \frac{1}{K_{r_a}}\right) - \frac{e^2}{2\,r_b}\left(1 - \frac{1}{K_{r_b}}\right)\right\}$$

Diese Differenz ist aber auch aus rein experimentellen Größen abzuleiten:

$$(H_a - H_b) = U_a + I_a + S_a - (U_b + I_b + S_b),$$

worin S die Sublimationswärme des Metalls, I die Ionisierungsenergie, und U die Energie bedeutet, die gewonnen wird, wenn ein Ion von der Elektrode in Lösung geht (vgl. S. 204); diese Gleichung ist ohne weiteres zu verstehen, wenn man sich einen Kreisprozeß vorstellt.

Für Kalium und Natrium sind alle Daten bekannt; auf diese Weise können wir aus den beiden Gleichungen r_a und r_b erhalten. Zur Berechnung der Hydratationswärmen werden dann diese r-Werte benutzt.

Die Unsicherheit, die die bisher angewandte, sehr schematische Kontinuums-Vorstellung mit sich bringt, drückt sich sehr stark darin aus, daß die so gefundenen Radienwerte untereinander nicht sehr gut übereinstimmen; auch sind die Webb'schen Ionenradien nicht unerheblich größer als die von Goldschmidt und Pauling angegebenen. Hierdurch schließen sich die durch Webb gegebenen Hydratationswärmen natürlich besser an die experimentellen Werte an (Tab. 32, S. 212), als wenn man die Ionenradien von Goldschmidt und Pauling in die Webb'sche Formel für die Hydratationsenergie einsetzen würde. Hieraus dürfen wir aber — wie bereits bemerkt — nicht etwa den Schluß ziehen, daß die aus festen Salzen abgeleiteten Werte für die Ionenradien weniger richtig sind; nur dürfen wir die Radien von Goldschmidt und Pauling nicht benutzen, um Hydratationsenergien nach der Kontinuumstheorie zu berechnen.

Die Born-Webb'sche Auffassung liefert noch eine zweite Möglichkeit, um aus der Summe der Hydratationswärmen, wie sie das Experiment liefert, die der einzelnen Ionen zu berechnen. Sind nämlich beide Ionen gleich groß, so sollte auch ihre Hydratationswärme gleich

1) Vgl. S. 132.

Tabelle 32.

Hydratationswärmen einzelner Ionen in kal.

Ion:	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Fajans (§ 35) .	262	133	104	82	78	—	116	78	72	63
Webb	250	—	99	82	77	—	87	70	66	61
Garrick	255	—	—	—	—	92	—	—	—	—
Modelber. (§ 37)	259	161*	97	—	—	∽ 80	—	—	—	—
z. Z. wahrscheinlichst. Wert[1])	255	131	97	77	73		123	83	73	63

*) Für r_{Li^+} ist hier 0,52 A.E. angenommen.

sein. Da nach Goldschmidt und Pauling die Radien des Fluor- und Kalium-Ions gleich groß sind, wird die Hydratationswärme des KF halb für das F-Ion und halb für das K-Ion in Rechnung zu setzen sein. Auf diesem Wege finden wir $H_{K^+} = H_{F^-} = 97$ kcal, während Fajans und Webb für H_{K^+} 82 kcal berechnen.

Diese Überlegung ist aber nur dann richtig, wenn der Dipol im Wassermolekül in bezug auf das Molekül symmetrisch liegt. Liegt er merklich unsymmetrisch, so wird sich beim Anlagern von Wassermolekülen an ein positives Ion der wirksame Dipol auf einen anderen Abstand nähern können als bei der Anlagerung an ein negatives Ion; bei gleicher Größe der Ionen werden die Hydratationswärmen dann nicht gleich sein; oder anders ausgedrückt: nur bei symmetrischer Lage des Dipols dürfen die für die Kontinuumsvorstellung zu benutzenden Radien $r_{Kont.}$ gleich bzw. proportional den Goldschmidt-Pauling-Radien $r_{Go.}$ gesetzt werden; liegt der Dipol unsymmetrisch, so werden die $r_{Kont.}$-Werte zu den $r_{Go.}$-Werten bei Anionen in einem anderen Verhältnis stehen als bei Kationen. Nach dem in § 20 S. 106 gegebenem H_2O-Modell liegt der positive Pol des Dipols dichter bei der Atomperipherie als der negative; ein negatives Ion würde also bei gleicher Größe eine größere Hydratationsenergie haben als ein positives. Dies würde mit dem Wert, den Fajans (82 kcal) für das K^+-Ion gefunden

1) Diese Werte verdanken wir einer freundlichen privaten Mitteilung von Herrn Fajans. Sie sind so abgeleitet, daß aus U + L die ($H_{Kat.} + H_{An.}$)-Werte gewonnen sind und daß zur Aufteilung auf die einzelnen Ionen die „relative hydrophile Wirkung" der verschieden geladenen Ionen, d. h. die auf dieser Seite besprochene Unsymmetrie des H_2O-Moleküls abgeschätzt worden ist, ähnlich wie wir es S. 221 getan haben.

hat, übereinstimmen; denn H_{F^-} ergibt sich damit zu 112 kcal, also tatsächlich ein höherer Wert für das negative Ion.

Schon dieser Einfluß der Unsymmetrie des Dipols bei so einfachen Lösungsmittelmolekülen wie Wasser zeigt, daß die Kontinuumsvorstellung nur eine allererste Näherung geben kann; die Einwände, die wegen des Fehlens strenger allgemeiner Regelmäßigkeiten bei Lösungsmitteln mit komplizierteren Molekülen gelegentlich gegen die grundsätzliche Zulässigkeit dieser Vorstellungen gemacht sind, scheinen uns den Charakter des Verfahrens als einer Näherungsmethode zu verkennen.

Will man bei Lösungsmitteln mit komplizierten Molekülen genauere Angaben erhalten, so muß man Modellrechnungen durchführen, die aber — wie § 37 zeigen wird — schon in einfachen Fällen sehr schwierig sind.

§ 37. Berechnung der Hydratationsenergie aus Modellvorstellungen.

Auch aus den im Kapitel VIII dargelegten Anschauungen folgt, daß eine erhebliche Energie frei werden muß, wenn gasförmige Ionen in Wasser gebracht werden.

Die Ionen werden sich ja doch mit den Wassermolekülen zu Komplexen vereinigen, d. h. um jedes Ion wird eine Anzahl von Wasser-Dipolen fixiert werden. Dieser Komplex aus Ionen und unmittelbar angelagerten Wassermolekülen wird aber auch weiterhin auf die benachbarten Wassermoleküle eine Anziehung ausüben, wodurch noch eine zweite Lage von Wassermolekülen gebunden wird, allerdings weniger stark als die vorhergehende. Da dieser Prozeß in gleicher Weise immer weiter geht, können wir uns den Zustand einer verdünnten Lösung in folgender Weise vorstellen: Die Ionen sind unmittelbar von einer Schicht von Wassermolekülen umgeben, die fest durch das Ion gebunden wird; hierauf folgt eine zweite Schicht, die bereits loser mit dem Ion gekoppelt ist, so daß die Wassermoleküle hier schon eine etwas größere Bewegungsfreiheit haben, weil sie durch das Ion nicht mehr vollständig gerichtet werden. In jeder folgenden Lage nimmt der Orientierungseffekt und damit auch die Packungsdichte der Wassermoleküle schließlich immer mehr ab. Allen Bewegungen des Ions wird die erste Schicht vollkommen folgen, da sie gleichsam starr mit den Ion verbunden ist. Die Volumina der sich bewegenden gelösten Ionen werden also viel größer erscheinen als die der gasförmigen. Wenn wir die Ionen-Volumina aus der Diffusionskonstante oder der Geschwindigkeit im elektrischen Felde (der Ionen-Beweglichkeit) berechnen, so

finden wir nicht die wahre Größe des Ions, sondern die Größe des Ions mit den gebundenen Wassermolekülen.

Nun wird ein Ion um so mehr Wassermoleküle binden, je größer sein Feld, d. h. je kleiner sein Radius ist. Wir müssen bedenken, daß ein Ion die Wassermoleküle nicht nur richtet, sondern auch stark polarisiert, d. h. die Dipole der H_2O-Moleküle vergrößert. Dadurch werden nicht nur die Moleküle der ersten Lage fester gebunden, sondern auch der Richtungseffekt auf die folgende Schicht verstärkt. Auch dieser Effekt ist bei einem kleinen Ion größer als bei einem großen. So ist es verständlich, daß die Beweglichkeit im elektrischen Felde und die Diffusionsgeschwindigkeit steigen, wenn man vom Lithium zum Cäsium übergeht, und daß ferner auch die aus Überführungszahlen bestimmte Zahl der gebundenen H_2O-Moleküle in dieser Reihe fällt.

Zur Erklärung der Hydratation können wir also entweder — wie im § 36 — von den dielektrischen Eigenschaften des Wassers Gebrauch machen (Kontinuums-Vorstellung) oder aber die Hydratation als Komplexbildung betrachten. Im Grunde kommen beide Vorstellungen im wesentlichen auf dasselbe heraus, denn die dielektrischen Eigenschaften des Wassers sind ja gerade durch die Größe des Dipols der Wassermoleküle bestimmt; erst durch Berücksichtigung dieser Größe ist es möglich, die Änderung der dielektrischen Eigenschaften mit der Temperatur und Feldstärke zu erklären (§ 34 u. 36).

Wenn die Hydratation wirklich als eine Komplexbildung aufgefaßt werden darf, so müssen wir die Hydratationsenergie berechnen können; sie wäre gleich der Arbeit zu setzen, die gewonnen wird, wenn wir an das Ion eine Anzahl von Wassermolekülen anlagern. Diese Rechnung wird dadurch außerordentlich kompliziert, daß sich nach der ersten Sphäre von Wassermolekülen wieder eine zweite bilden kann, darauf wieder eine dritte, usw. Selbst wenn man sich die Wassermoleküle ganz primitiv als starre Kugeln mit bekanntem Radius und symmetrisch gestelltem Dipol vorstellt, ist das Problem nicht zu lösen. Es ist jedoch anzunehmen, daß der größte Teil der Hydratationsenergie schon bei der Bildung der ersten Schicht gewonnen wird.

Nimmt man an, daß die Wassermoleküle einen Durchmesser von ~ 2 A. E. haben, so lehrt eine rohe Schätzung, daß bei Ionen von einem Radius von 1 A. E. bei der Bildung der ersten Lage Wassermoleküle bereits $^2/_3$ der Gesamt-Hydratationsenergie frei wird.

Nach Born und Webb ist ebenfalls der größte Teil der Energie in der unmittelbar um das Ion befindlichen Lage lokalisiert; nach Born würde bei einem Ion mit dem Radius r_I die Energie in der Kugel-

schale mit dem innern Radius r_I und dem äußeren $3\,r_I$ gleich:

$$1 - \frac{1}{K}\Bigg)\int_{r_I}^{3r_I}\frac{e^2}{2r}\,dr = \frac{2}{3} \qquad \frac{1}{K}\Bigg)\frac{e^2}{2r_I} \text{ oder da } \frac{1}{K} \ll 1, \ \sim \frac{2}{3}\frac{e^2}{2r_I}.$$

Auch hiernach wird also $^2/_3$ der gesamten Hydratationsenergie bei der Bildung der ersten Sphäre frei. Wir dürften also zu einem einigermaßen richtigen Wert für die Hydratationsenergie kommen, wenn wir erst die bei der Anlagerung der ersten Schale im Gaszustande frei werdende Komplexenergie und dann nach der Kontinuumsvorstellung die Arbeit berechnen, die gewonnen wird, wenn wir dieses komplexe Ion ins Wasser bringen. So können wir die Kontinuumsvorstellung gerade für die unmittelbare Umgebung des Ions vermeiden, d. h. also dort, wo sie am unsichersten ist.

Für diese Berechnung denken wir uns folgenden Kreisprozeß ausgeführt: Zunächst verdampfen wir so viele Wassermoleküle, wie die erste Wasserlage erfordert, und lagern diese im Gaszustande an das freie, gasförmige Ion an. Hierbei gewinnen wir eine Energie μ, müssen aber n-mal die Verdampfungswärme λ für ein Wassermolekül zuführen. Danach bringen wir das teilweise hydratisierte Ion, das nun den Radius ϱ erhalten hat, ins Wasser, wobei wir einerseits die Hydratationsenergie:

$$\frac{e^2}{2\varrho}\left(1 - \frac{1}{K_\varrho}\right)$$

gewinnen, andererseits aber Energie aufwenden müssen, um im Wasser den zur Aufnahme des Ions nötigen Raum zu schaffen.

Diese Energie erhalten wir leicht auf folgende Weise: Um für das teilweise hydratisierte Ion Platz zu erhalten, denken wir uns eine Oberfläche geschaffen, die die Größe dieses hydratisierten Ions besitzt; die hierzu erforderliche Energie kann aus der Oberflächenenergie des Wassers leicht abgeschätzt werden; sie ist im Verhältnis zu den anderen hier eingehenden Energiegrößen klein und bei allen folgenden Rechnungen berücksichtigt.

Um μ berechnen zu können, müssen wir erst die Größe des Wassermoleküls kennen; diese bestimmt ja in erster Linie, wie viele Wassermoleküle sich um das Ion anordnen können. Da wir später auch die Radien von HO^- und H_3O^+ brauchen, werden wir sie zugleich mit denen des Wassers abschätzen. Das HO^--Ion können wir uns aus einem Sauerstoff- und einem Wasserstoff-Ion entstanden denken.

Ist der Abstand zwischen beiden unendlich, so liegt das O^{2-}-Ion vor, das nach den aus dem Kristallbau gewonnenen Daten den Radius 1,35 A. E. besitzt. Dringt aber das Wasserstoff-Ion bis zum Kern des O-Ions vor, so entsteht ein F-Ion ($r = 1{,}33$ A. E.). Aus dieser Überlegung folgt:

$$r_{O^{--}} > r_{HO^-} > r_{F^-}.$$

Es ist klar, daß auch die folgenden Ungleichungen bestehen müssen:

$$\begin{array}{lllll} r_{HO^-} & > & r_{H_2O} & > & r_{Ne} \\ r_{H_2O} & > & r_{H_3O^+} & > & r_{Na^+} \\ r_{F^-} & > & r_{Ne} & > & r_{Na^+}. \end{array}$$

Für r_{Ne} nehmen wir:

$$\frac{r_{F^-} + r_{Na^+}}{2} = 1{,}15 \text{ A. E.}^{1)} \quad \text{an.}$$

Setzen wir auch $r_{OH^-} = \dfrac{r_{O^{--}} + r_{F^-}}{2}$, so finden wir:

$$r_{HO^-} = 1{,}34 \text{ A.E.}$$

Ferner $$r_{H_2O} = \frac{r_{HO^-} + r_{Ne}}{2} = 1{,}25 \text{ A.E.}$$

und $$r_{H_3O^+} = \frac{r_{H_2O} + r_{Na^+}}{2} = 1{,}12 \text{ A.E.}$$

Der Wert $r_{H_2O} = 1{,}25$ A.E. erscheint nicht unwahrscheinlich; nach § 34 ist der Abstand zwischen zwei Wassermolekülen im gasförmigen $(H_2O)_2$ auf Grund der Anziehung der Dipole zu 2,26 A.E. berechnet worden, was hiermit hinreichend übereinstimmt.

Nach § 11 kann ein Ion gerade noch von acht anderen Molekülen vom Radius r umgeben werden, wenn sein Radius 0,73 r beträgt. Ein Ion mit dem Radius $0{,}73 \cdot 1{,}25 = 0{,}91$ A.E., d. h. also ungefähr von der Größenordnung des Natrium-Ions, würde also gerade für 8 Wassermoleküle Platz bieten. Dies ist der räumlich mögliche Maximalwert. Ob dieser voll ausgenutzt wird oder ob in der wässerigen Lösung weniger (6 oder 4) Wassermoleküle in der ersten Sphäre gebunden werden,

1) Die in Tabelle 3, S. 36 angegebenen Werte für die Edelgase sind in diesem Zusammenhang nicht brauchbar, da bei den Edelgasen die Gitterkräfte besonders klein sind, so daß die aus den Kristallgittern abgeleiteten Radien der Edelgase mit den aus Salzgittern gewonnenen Werten für die Ionen der übrigen Elemente nicht vergleichbar sind.

können wir von vornherein nicht sagen; das ist eine energetische Frage. Nach den experimentellen Bestimmungen des Hydratationsgrades hat die Zahl 4 die größte Wahrscheinlichkeit; die Werte 6 und 8 erscheinen allerdings auch möglich[1]).

Wir berechnen μ zunächst unter der Annahme, daß 8 H_2O-Moleküle direkt gebunden werden. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß diese Moleküle um das Zentral-Ion in den Eckpunkten eines Würfels angeordnet sind. Der Abstand zwischen der Mitte eines Wassermoleküls bis zum Mittelpunkt dieses Komplexes ($r_{Ion} + r_{H_2O}$) sei mit a bezeichnet. Die Energie μ, die gewonnen wird, wenn n Wassermoleküle an ein Ion angelagert werden, ist:

$$\mu = + \frac{n e (p + p_\alpha)}{a^2} - n b \frac{(p + p_\alpha)^2}{a^3} - \frac{n p_\alpha^2}{2 \alpha} - \frac{n B}{a^9}.$$

Das erste Glied bezieht sich auf die Anziehung von n Dipolen; dabei ist das Gesamtmoment um den Betrag p_α des induzierten Moments größer als der permanente Dipol p des Wassers. Das zweite Glied bezieht sich auf die Abstoßung der Dipole untereinander; das dritte ist die Energie, die nötig ist, um die Dipolmomente um den Betrag p_α zu vergrößern, und das letzte Glied ist wieder das Born'sche Abstoßungspotential. Die Konstante b hängt von n und der Form des Komplexes ab, d. h. also von den Winkeln, die die Dipole miteinander bilden; sie ist geometrisch leicht zu ermitteln.

Mittels der Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_\alpha} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu}{\partial a} = 0$$

können wir p_α und B eliminieren. Man erhält:

$$\mu = \frac{n}{4b} \left\{ + \frac{8}{9} \frac{e^2}{a} - \frac{(ea - 2bp)^2}{2b\alpha + a^3} - \frac{1}{9} \frac{ea(4b\alpha - a^3) + 6bpa^3}{(2b\alpha + a^3)^2} \cdot (ea - 2bp) \right\}$$

Das erste Glied ist hier das wesentlichste; wir sehen, daß es von der gleichen Form ist, wie in der von Born und Webb abgeleiteten Beziehung; nur steht hier statt r_I, dem Radius des Ions, der Abstand a von der Mitte der Wassermoleküle bis zur Mitte des Ions.

Um n Wassermoleküle an ein gasförmiges Ion addieren zu können, müssen wir diese erst verdampfen lassen; hierzu müssen wir die Energie $n\Lambda$ (Λ = Verdampfungswärme pro Mol) aufwenden. Ferner

1) Vgl. dazu H. Ulich, Z. Elektrochem. 36 505 (1930).

müssen wir, um zur Lösung zu kommen, noch die hydratisierten Ionen ins Wasser bringen. Für die großen hydratisierten Ionen können wir die Hydratationsenergie nach Webb berechnen, indem wir für den Radius des hydratisierten Ions $\varrho = r_{Ion} + 2\, r_{H_2O} = a + r_{H_2O}$ einsetzen.

Die gesamte Hydratationsenergie pro Gramm-Ion ist also:

$$H = \mu \cdot N \quad - n\Lambda + \frac{e^2}{2\varrho}\left(1 - \frac{1}{K_{\prime}}\right. \cdot N.$$

Es zeigt sich nun, ganz in Übereinstimmung mit der Erfahrung (vgl. S. 217), daß für ein Ion mit dem Radius 0,92 A.E. diese Energie nicht bei einer Koordination von acht Molekülen ihren Maximalwert hat, sondern daß man für $n = 4$ und für $n = 6$ Werte findet, die größer sind als für $n = 8$:

n	4	6	8
H (in kcal)	97	100	82.

Ob nun 4 oder 6 richtig ist, läßt sich natürlich aus der Rechnung nicht entscheiden.

Der Radius des Natrium-Ions ist etwas größer als 0,92 A.E.; mit einer Korrektur hierfür finden wir unter der Annahme von $n = 6$

$$H_{Na^+} = 97 \text{ kcal};$$

Webb findet:

$$H_{Na^+} = 99 \text{ kcal}.$$

Beide Methoden führen also zu demselben Resultat.

In Anbetracht der rohen Voraussetzungen muß man es beinahe als erstaunlich bezeichnen, daß die Werte so gut stimmen. Besonders befriedigend ist, daß wir hier — im Gegensatz zu Webb — nicht neue Radien einzuführen brauchen, sondern die aus den Gittervorstellungen erhaltenen Werte benutzen können.

Wir müssen aber darauf hinweisen, daß wir bei unserer Rechnung einige Punkte vernachlässigt haben. In erster Linie sind, wenn 6 und mehr Moleküle um ein Ion angeordnet sind, nicht mehr mit Sicherheit die Modelle am stabilsten, in denen die permanenten Dipole auf das Zentral-Ion hin gerichtet sind. Die Moleküle können sich vielmehr dann auch so anordnen, daß die permanenten Dipole sich senkrecht zur Verbindungslinie mit dem Zentral-Ion einstellen, während der durch Polarisation entstehende Dipol natürlich auf das Zentral-Ion gerichtet bleibt. In diesem Falle wird ein etwas größerer Energiebetrag frei; die Berechnungen werden aber sehr kompliziert.

Zweitens muß noch der Umstand berücksichtigt werden, daß der Dipol des Wassers nicht symmetrisch liegt, und daß also im allgemeinen die negativen Ionen bei gleicher Dimension eine größere Hydratationswärme haben werden, als die positiven Ionen (vgl. S. 212 u. 221).

Noch erstaunlicher ist, daß der genannte Ausdruck auch für sehr kleine Ionen noch brauchbare Werte liefert, vorausgesetzt, daß die Ladung des Ions nicht sehr groß wird. n bleibt dabei natürlich klein. So findet man für das Wasserstoff-Ion mit $n = 2$ $H_{H^+} = 259$ kcal (Webb 249 kcal).

Die Hydratationsenergie des Wasserstoffions werden wir aber besser auf andere Weise berechnen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das H^+-Ion sich anders verhält als andere Ionen, weil es sich mit einem Wassermolekül zu dem $(H_3O)^+$-Ion vereinigen kann. Bei der Bildung von gasförmigem $(H_3O)^+$ aus den gasförmigen Komponenten werden 165 kcal frei[1]), bei der Bildung aus gasförmigem H^+ und flüssigem Wasser also 155 kcal. Wir erhalten demnach

$$H_{H^+} = + 155 + H_{H_3O^+}.$$

Die Hydratationsenergie des $(H_3O)^+$-Ions, dessen Radius wir auf 1,12 A.E. geschätzt haben, berechnet sich zu 83 kcal; daß dieses Ion einen Dipol besitzt, hat auf die Hydratationsenergie nur einen untergeordneten Einfluß. Wir finden so

$$H_{H^+} = 238 \text{ kcal.}$$

Um den gefundenen Wert von H_{H^+} bestätigen zu können, müssen wir noch H_{OH^-} kennen. Hierfür finden wir:

$$H_{OH^-} = 68 \text{ kcal.}$$

Die Rechnung ergibt also:

$$H_{OH^-} + H_{H^+} = 306 \text{ kcal.}$$

Diese Werte können wir mit den direkt gemessenen Größen vergleichen, und zwar kann man nach Garrick[2]) zur Ableitung von $(H_{OH^-} + H_{H^+})$ folgenden Kreisprozeß benutzen:

Aus flüssigem Wasser wird ein Molekül verdampft, wozu pro Mol die Verdampfungswärme Λ gebraucht wird; der Wasserdampf wird in $H^+ + OH^-$ gespalten; die hierfür erforderliche Dissoziationsarbeit

1) A. E. van Arkel, u. J. H. de Boer, Rec. Trav. chim. 47, 593 (1928).
2) F. J. Garrick, Phil. Mag. (7), 8, 102 (1929).

$M^*_{H_2O}$ [1]) beträgt nach Hund[2]) 370 kcal, nach Senftleben[3]) 336 kcal; Garrick benutzt den mittleren Wert (353 kcal). Die gebildeten Ionen werden nun in Wasser gebracht, wobei $(H_{OH^-} + H_{H^+})$ gewonnen wird. Jetzt soll Rekombination zu H_2O auftreten; dabei wird die Neutralisationswärme einer starken Säure mit einer starken Base $Q = 14$ kcal frei. Der Kreisprozeß liefert

$$H_{H^+} + H_{OH^-} = + \Lambda + M^*_{H_2O} - Q = 349 \pm 17 \text{ kcal.}$$

Dieser Wert ist mit dem oben berechneten zwar nicht ganz identisch, aber doch sehr ähnlich.

Garrick errechnet aus dem soeben abgeleiteten experimentellen Wert von $H_{H^+} + H_{OH^-}$ auch getrennt die Hydratationswärmen des HO^-- und des H_3O^+-Ions. Für die Dissoziationsenergie eines isolierten H_3O^+-Ions in ein freies H_2O-Molekül und ein gasförmiges H^+-Ion nimmt Garrick 170 kcal an, was mit dem modellmäßig berechneten Wert von 165 kcal gut übereinstimmt[4]); wir finden also:

$$H_{H_3O^+} + H_{OH^-} = 189 \text{ kcal.}$$

Nun nimmt Garrick an, daß die Hydratationsenergien des HO^--Ions und des H_3O^+-Ions nahezu gleich sind, da beide Ionen einen edelgasartigen Bau haben und dadurch in ihrem physikalischen Verhalten sehr große Übereinstimmung zeigen sollten; beide sind ja als Sauerstoff-Ionen aufzufassen, in die positive Wasserstoffkerne eingedrungen sind. Nun dürfte zwar richtig sein, daß $H_{OH^-} = H_{OH_3^+}$ ist (vgl. dazu die nächste Seite); die Begründung ist aber nicht zulässig. Garrick läßt nämlich außer acht, daß die Radien dieser Ionen nicht gleich sein können (vgl. S. 216); die Hydratationsenergien verhalten sich aber ungefähr reziprok den Radienwerten.

Mit den von uns angenommenen Radien würde der Wert von 189 kcal von $H_{H_3O^+} + H_{OH^-}$ auf Grund der Beziehung

$$\frac{H_{H_3O^+}}{H_{OH^-}} = \frac{r_{OH^-}}{r_{H_3O^+}}$$

---

1) Wir benutzen im folgenden: M_{H_2O} = Molekülenergie des Wassers, d. h. die zur Dissoziation in $2\,H^+ + O^{2-}$ aufzuwendende Arbeit; $M^*_{H_2O}$ die Arbeit für die Dissoziation in $H^+ + OH^-$.

2) F. Hund, Z. Phys. 32, 1 (1925).

3) H. Senftleben, Z. Phys. 37, 539 (1926).

4) Vgl. Anm. 1, S. 219.

folgendermaßen zu zerlegen sein:

$$H_{H_3O^+} = 102 \text{ kcal}$$
$$H_{OH^-} = 87 \text{ kcal.}$$

Diese Zerlegung berücksichtigt aber noch nicht die asymmetrische Lage des Dipols im Wassermolekül; wollen wir der Differenz unseres Wertes mit dem von Garrick auf unabhängigem Wege aus den Alkalihydroxyden erhaltenen Werte von

$$H_{OH^-} = 92 \pm 2 \text{ kcal}$$

überhaupt eine reelle Bedeutung zuerkennen, so ist sie leicht durch die asymmetrische Lage des Dipols im Wasser zu erklären.

Wir wollen uns den Einfluß dieser Asymmetrie kurz klarmachen. Der Durchmesser des Wassermoleküls sei $2\, r_{H_2O}$. Der Mittelpunkt des Dipols befinde sich in einem Abstande β von seiner Mitte und sei mit der negativen Seite nach der Mitte gerichtet, wie es das Modell (§ 20) verlangt.

Der Mittelpunkt eines positiven Ions mit dem Radius r_{I^+} kann sich dann dem Dipolmittelpunkt auf den Abstand

$$r_{I^+} + r_{H_2O}(1 + \beta)$$

nähern, ein negatives Ion auf den Abstand

$$r_{I^-} + r_{H_2O}(1 - \beta).$$

Das H_3O^+- und das HO^--Ion werden dann dieselbe Hydratationsenergie haben, wenn beide Ausdrücke gleich werden:

$$1{,}12 + r_{H_2O} + r_{H_2O}\beta = 1{,}35 + r_{H_2O} - r_{H_2O}\beta$$
$$r_{H_2O}\beta = 0{,}12.$$

Liegt also der Dipolmittelpunkt nur um 0,12 A.E. von dem Molekülmittelpunkt entfernt, so wird $H_{OH_3^+} = H_{OH^-}$, wie es Garrick postuliert und durch die unabhängige Bestimmung von H_{OH^-} auch wahrscheinlich gemacht hat. Bei künftigen Berechnungen der Hydratationsenergie wird diese Asymmetrie[1]) beachtet werden müssen.

Nach Goldschmidt und Pauling (Tab. 3, S. 36) sind die Radien des K^+- und des F^--Ions gleich. Wir würden also ohne Berücksichtigung der Asymmetrie erwarten, daß:

$$H_{K^+} = H_{F^-} = 97 \text{ kcal}$$ ist.

---

1) Auf diese Asymmetrie hat übrigens K. Fajans (Naturw. 9, 729 (1921)) schon vor 10 Jahren hingewiesen!

Nun nähert sich aber, wenn wir den oben abgeschätzten β-Wert zugrunde legen, der Dipol des Wassers dem Mittelpunkt des K^+-Ions bis zu dem Abstande

$$r_{H_2O} + r_{K^+} + \beta r_{H_2O} = 2{,}71 \text{ A.E.},$$

dem F^--Ion aber auf den Abstand

$$r_{H_2O} + r_{F^-} - \beta r_{H_2O} = 2{,}45 \text{ A.E.};$$

mithin gilt:

$$\frac{H_{K^+}}{H_{F^-}} = \frac{2{,}45}{2{,}71};$$

da $H_{K^+} + H_{F^-} = 194$ kcal ist,

folgt: $H_{K^+} = 92$ kcal; $H_{F^-} = 102$ kcal.

Bei gleicher Größe ist also ein positives Ion weniger „hydrophil" als ein negatives[1]).

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Berechnung der Hydratationswärme sowohl mittels der Kontinuums- als auch mit Hilfe bestimmter molekularer Vorstellungen möglich ist und Werte ergibt, die recht befriedigend mit den direkt aus dem Versuch abgeleiteten übereinstimmen. Eine völlige Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten würde einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Born'schen Gittertheorie bedeuten, denn die Hydratationswärmen werden ja immer aus dem Unterschied von Gitterenergie und Lösungswärme berechnet. Für diesen Zweck ist die Genauigkeit der Berechnungen aber noch nicht ausreichend.

Es ist infolgedessen vorläufig auch noch nicht möglich, die Lösungswärme von Verbindungen mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen; dadurch ist es im allgemeinen nicht möglich, theoretisch vorherzusagen, ob eine Verbindung unter Spaltung in Ionen in Wasser löslich ist oder nicht. Nur einige grobe Effekte lassen sich vorhersagen, die uns im nächsten Paragraphen beschäftigen sollen.

§ 38. Löslichkeit von Elektrolyten.

Als Argument gegen die elektrostatische Valenztheorie wird immer wieder angeführt, daß diese Theorie nicht imstande sei, den großen Unterschied in der Dissoziierbarkeit zwischen Verbindungen wie NaCl einerseits, CCl_4 andererseits zu erklären. Endgültig wird diese Frage zu lösen sein, wenn wir die Hydratationswärmen wirklich exakt berech-

---

1) Fajans (vgl. Tabelle 32, S. 212) nimmt allerdings eine noch größere Unsymmetrie des H_2O-Moleküls an.

nen können; da dies, wie wir im vorigen Paragraphen sahen, noch nicht möglich ist, können wir es höchstens plausibel machen, warum die eine Gruppe in Ionen zerfällt, wenn wir sie mit Wasser in Berührung bringen, die andere nicht.

Für eine derartige Betrachtung darf man aber nicht ohne weiteres Schlüsse von der Lösungswärme auf die Löslichkeit ziehen; denn bei der Löslichkeit handelt es sich um eine Änderung der freien Energie, deren Größe von der Wärmetönung recht verschieden sein kann[1]). Nur dann, wenn die Lösungswärme stark negativ wird, kann man daraus auf die Unlöslichkeit der Verbindung schließen.

Berechnen wir die Hydratationsenergie der Alkalihalogenide, indem wir in die von Webb gefundenen Ausdrücke die Ionenradien aus Kristallgittern einsetzen, so erhalten wir sicher zu hohe Hydratationsenergien. Alle Alkalihalogenide würden dann eine positive Lösungswärme haben und in hohem Maße löslich sein, weil die Hydratationsenergie die Gitterenergie sehr übertreffen würde.

Modellrechnungen und diejenigen Berechnungen von Webb, bei denen die Ionenradien aus den Eigenschaften der Lösungen bestimmt wurden, ergeben Hydratationsenergien, die etwas kleiner sind als die Gitterenergien; hiernach wären alle Alkalihalogenide unlöslich, da die Wärmebewegung der Moleküle bei Zimmertemperatur nicht imstande sein dürfte, die für die Auflösung nötige Energie zu liefern. Beide Berechnungsarten geben aber für die Hydratationsenergie dieselbe Größenordnung wie für die Gitterenergie; daraus ist zu schließen, daß die Lösungswärmen im Verhältnis zur Gitterenergie und Hydratationswärme klein sind, und daß sie bei den Alkalihalogeniden je nach Radius und Polarisierbarkeit der betrachteten Ionen bald ein positives, bald ein negatives Vorzeichen haben[2]).

Bei einem Stoffe wie Tetrachlorkohlenstoff liegt die Sache anders. Hier ist die Lösungswärme für das (fiktive!) Lösen einer Ver-

---

1) Nicht zu verwechseln mit der Lösungswärme zu einer unendlich verdünnten Lösung ist die sogenannte „letzte Lösungswärme", d. h. die Lösungswärme einer gesättigten Lösung. Diese regelt die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, sagt aber über die absolute Größe der Löslichkeit auch nicht viel aus.

2) Das osmotische Verhalten der Alkalimetallhalogenide hat kürzlich K. Fajans (Z. angew. Chem. 43, 1046 [1930]) eingehend besprochen; dabei zeigt sich, daß der verschiedenen relativen hydrophilen Wirkung von positiven und negativen Ionen (vgl. S. 212 u. 221) eine große Bedeutung zukommt.

bindung zu einer sehr verdünnten Lösung mit völlig dissozierten Molekülen gleich der Dissoziationsenergie plus der Verdampfungswärme des Moleküls, vermindert um die Hydratationswärme der Ionen. Nun fanden wir früher für diese Dissoziationsarbeit 147 E.-V. = 3400 kcal (§ 20), während die Berechnung der Hydratationsenergie für die Ionen insgesamt nur etwa 2000 kcal liefert. Es besteht also ein außerordentlich großer Unterschied zwischen Gitterenergie (Dissoziationsenergie plus Sublimationsswärme) und Hydratationsenergie, der in diesem Falle sicher größer ist als die Unsicherheiten der Berechnung. Wir müssen also auch bei der Annahme von Ionenbindung erwarten, daß CCl_4 nicht in dissoziierter Form in Lösung gehen kann. Eine elektrolytische Dissoziation in $(CCl_3)^+$- und Cl^--Ionen ist ebensowenig zu erwarten, da die Dissoziationsarbeit in diesem Falle mehr als doppelt[1]) so groß ist als die Gitterenergie eines Alkalihalogenides, während die Hydratationsenergie wegen des großen Volumens von $(CCl_3)^+$ recht klein sein würde[2]).

Wir wollen aber hier bereits darauf hinweisen, daß CCl_4 durch Wasser eigentlich doch gespalten werden müßte, nämlich in CO_2 und HCl. Diese Reaktion tritt aber nicht ein, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist; näheres vgl. S. 226.

Nimmt in einer Verbindung XY_4 der Radius des Zentral-Ions zu, so werden sowohl die Hydratations- als auch die Gitterenergie abnehmen. Der absolute Unterschied zwischen diesen beiden Größen wird hierbei sehr viel kleiner, weil — besonders wegen der starken Polarisation in Molekülgittern — die Gitterenergie schneller abnimmt als die Hydratationsenergie; mit zunehmendem Radius nähert sich die Verbindung also einem Elektrolyten.

Ein Jodid mit hoch geladenem Kation wird leichter in Ionen zerfallen als ein Fluorid; denn während die Gitterenergie des Fluorides viel größer ist als die des Jodides, ist die Hydratationswärme, die dann praktisch nur durch die Hydratationsenergie des positiven Ions bestimmt wird, in beiden Fällen nahezu gleich. Wir sehen dann auch, daß ThF_4 noch unlöslich ist, $ThCl_4$ sich aber ganz normal auflöst und in Ionen zerfällt.

Vergleicht man die Löslichkeiten von Salzen der allgemeinen Formel AB, so bestehen einige auffällige Unterschiede zwischen den

1) Nicht viermal so groß, wie man erwarten könnte, denn in dem Molekülrest $(CCl_3)^+$ macht die Polarisationsenergie sehr viel aus!

2) Diese Betrachtungen betreffen aber nicht die Frage, ob sich CCl_4 überhaupt nicht in Wasser löst; es wäre durchaus denkbar, daß es sich in undissoziierter Form löst; diese Frage ist S. 193, Anm. 3 gestreift.

Löslichkeiten entsprechender Salze der Haupt- und Nebenreihen. Nach Fajans[1]) üben Metall-Ionen der Nebenreihen eine stärker polarisierende Wirkung aus als die der Hauptreihen (vgl. S. 133 u. 188); infolgedessen nimmt sowohl die Gitterenergie (§ 16) als auch die Hydratationsenergie zu. Welche dieser beiden Größen stärker zunimmt, hängt davon ab, ob das negative Ion oder das Wasser stärker polarisierbar ist. Ist das negative Ion leichter polarisierbar, so nimmt die Gitterenergie stärker zu als die Hydratationsenergie; der Unterschied (die Lösungswärme) wird also kleiner. In diesem Falle werden die Salze schwer löslich sein; die Erfahrung zeigt in der Tat, daß die Chloride, Bromide und vor allem Jodide stark polarisierend wirkender Ionen wie Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+ und Tl^+ sehr viel schwerer löslich sind als die entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen.

Ist das negative Ion aber weniger leicht polarisierbar als Wasser, so ist gerade das Umgekehrte zu erwarten; dem entspricht, daß Silberfluorid, -perchlorat, -nitrat leichter löslich sind als die meisten der entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen.

Dieselbe Erscheinung finden wir bei Verbindungen AB mit doppelt geladenen Ionen. Sind die negativen Ionen stärker polarisierbar als Wasser (O^{2-} und S^{2-}), so sind die Verbindungen der Nebenreihen schwerer löslich als die entsprechenden Erdalkaliverbindungen (ZnO, ZnS, CdS, HgO, CuO, CuS, FeO, NiO usw. und andererseits CaO, BaO, CaS, BaS). Besitzen aber die negativen Ionen eine kleinere Polarisierbarkeit als das Wasser, so sind die Erdalkaliverbindungen im allgemeinen schwerer löslich als die der Nebenreihen ($BaSO_4$, $SrSO_4$ und $CaSO_4$ gegenüber $ZnSO_4$, $CuSO_4$ usw.).

In einzelnen Fällen scheint es, als ob kleine ein- und zweiwertige Ionen der Hauptreihen, deren polarisierende Wirkung schon recht erheblich ist, eine Zwischenstellung zwischen den Metallen der Hauptreihen und denen der Nebenreihen einnehmen. So sind $LiNO_3$ und $NaNO_3$, bzw. $LiClO_4$ und $NaClO_4$ viel leichter löslich als die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze; $MgSO_4$ leichter löslich als $CaSO_4$, während gerade MgO schwer löslich ist. Allerdings gilt diese ganz rohe Betrachtungsweise in vielen Fällen nicht: LiF und NaF sind z. B. relativ schwer löslich; nach dem eben Gesagten würde man eher das Gegenteil erwarten.

§ 39. Hydrolyse.

Da in jeder wässerigen Lösung OH^--Ionen vorkommen, müssen wir bei allen Lösungserscheinungen untersuchen, ob das Hydroxyd des

1) K. Fajans, Naturwissenschaften 11, 165 (1923).

betreffenden Metall-Ions löslich ist und in Ionen zerfällt, da sonst die Bildung des Hydroxyds eine starke Hydrolyse zur Folge hat. Wir müssen uns also fragen, welche Hydroxyde gut in Ionen spaltbar sind und welche nicht. Nun sagten wir im vorigen Paragraphen, daß die elektrolytische Dissoziation in hohem Maße durch die Polarisierbarkeit des Anions beeinflußt wird. Das Hydroxyl-Ion ist nun stärker polarisierbar als Wasser (§ 18) und ungefähr mit dem Chlor-Ion vergleichbar. Da es außerdem einen permanenten Dipol besitzt und wegen seines geringen Radius sehr nahe an die Kationen herantreten kann, wird die Polarisierbarkeit hier stark in Erscheinung treten; das OH-Ion wird sich wie ein stark polarisierbares Anion verhalten. Wir müssen also erwarten, daß die Hydroxyde der Nebenreihen viel schwerer in Ionen gespalten werden können als die der Hauptreihen. Die Lösungen von Cupro-, Silber- und Aurosalzen[1]) werden also stärker hydrolysiert sein als die Alkalisalze; von diesen wiederum zeigen die des kleinen Lithium-Ions die größte Hydrolyse.

Ein Hydroxyd wird ebenso wie die Chloride (vgl. S. 73/74) um so schwerer in Ionen zerfallen, je höher die Ladung des Metall-Ions ist; die Hydrolyse ist also bei allen Salzen mit zweiwertigen Metall-Ionen größer als bei denen mit einwertigen Metall-Ionen. In der Gruppe der zweiwertigen Metalle der Hauptreihen nimmt die Hydrolyse ferner vom Ba^{2+} zum Be^{2+} hin zu, bei nicht edelgasartigen Metall-Ionen ist sie größer als in den Hauptreihen.

Trägt das Metall-Ion eine noch höhere Ladung, so wird die Dissoziation des Hydroxyds immer schwieriger, weil nämlich die Hydratationsenergie noch weniger als bei den Halogeniden imstande ist, die Gitterenergie des Hydroxyds zu überwinden. Ein normales Auflösen ohne Hydrolyse ist dann überhaupt nicht mehr möglich. Auch hier ist natürlich die Hydrolyse wieder besonders stark, wenn das Metall-Ion sehr klein ist, und nimmt bei wachsendem Volumen des Metall-Ions ab. Besonders gut können wir dies wieder bei den vierfach positiv geladenen Metall-Ionen verfolgen. Die Hydrolyse nimmt hier von den Thoriumverbindungen über die Hafnium-, Zirkon- und Titanverbindungen nach den Siliziumhalogeniden hin zu. Bei den Kohlenstoffhalogeniden würden wir also eine sehr starke Hydrolyse erwarten müssen. Daß sie nicht eintritt, hängt nicht damit zusammen, daß das System nach der Hydrolyse keinen kleineren Energieinhalt hat als das Ausgangssystem, sondern ist der Langsamkeit der Reaktion zuzuschreiben, die

1) Diese letzteren zerfallen allerdings meist gemäß $3\,Au^{+} \rightarrow 2\,Au + Au^{+++}$.

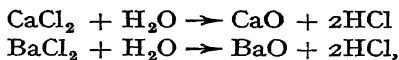
wahrscheinlich mit der völligen Umhüllung des Kohlenstoffs mit Halogen-Ionen zusammenhängt. Infolgedessen kann das H_2O-Molekül nicht an das C^{4+}-Ion herantreten, ohne daß mindestens ein Cl^--Ion sehr weitgehend abgelöst wird[1]; d. h. die Reaktion erfordert eine sehr starke „Aktivierungsenergie". Beim $COCl_2$ ist die Umhüllung weniger vollständig; hier tritt die Hydrolyse rascher ein. Die Kohlenstoffhalogenide stehen in dieser Beziehung nicht allein da; das SF_6 z. B. verhält sich ganz ähnlich.

In einem der folgenden Paragraphen werden wir noch auf diese Hydrolyse zurückkommen, wenn wir die Stärke der Säuren und Basen behandeln.

Hier wollen wir nur noch darauf hinweisen, daß man gelegentlich auch dann von Hydrolyse spricht, wenn eigentlich ein anderer Mechanismus vorliegt. Viele Halogenide werden bei erhöhter Temperatur durch Wasserdampf angegriffen, wobei ein Oxyd oder Hydroxyd und der entsprechende gasförmige Halogenwasserstoff entsteht.

Erhitzt man z. B. $CaCl_2$ bei Gegenwart von Wasserdampf, so entsteht CaO, während HCl entweicht. Hierbei muß man die Gitterenergie von $CaCl_2$ und die Molekülenergie vom Wasser aufwenden, während man die Gitterenergie des CaO und die Molekülenergie von HCl gewinnt. Vergleicht man diese Reaktionen bei $CaCl_2$, $CaBr_2$ und CaJ_2, d. h. bei Variation des Anions, so wird in allen drei Fällen CaO gebildet und H_2O dissoziiert. Die Unterschiede in der Reaktionswärme bei diesen drei Salzen werden also durch die Verschiedenheiten der Gitterenergien der Ausgangssalze und der Molekülenergien der entstehenden Halogenwasserstoffe bestimmt. Nach § 13 sind diese Molekülenergien nahezu gleich; der Unterschied in der Reaktionswärme wird also praktisch nur durch die Unterschiede der Gitterenergien der Calciumhalogenide verursacht; da diese vom Chlorid zum Jodid abnehmen, muß diese „Hydrolyse" beim Jodid leichter eintreten als beim Chlorid; das Fluorid wird am wenigsten leicht von Wasserdampf angegriffen werden.

Bei den Chloriden einer homologen Metallreihe wird die Reaktion um so leichter erfolgen, je größer der Unterschied zwischen der Gitterenergie des Metalloxydes und des Metallchlorides ist. Nehmen wir z. B. die Reaktionen:

$$CaCl_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HCl$$
$$BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaO + 2HCl,$$

[1]) Vgl. dazu auch S. 193.

so wird der genannte Unterschied immer um so kleiner, je größer das Metall-Ion ist (vgl. Tab. 13, S. 66); diese „Dampfhydrolyse" tritt also beim $CaCl_2$ bedeutend leichter ein als beim $BaCl_2$.

Daß die Dampfhydrolyse tatsächlich um so leichter eintritt, je kleiner das Metall-Ion oder je größer das Halogen-Ion ist, folgt u. a. aus den von Robinson, Smith und Briscoe[1]) gefundenen tiefsten Temperaturen, bei denen die Dampfhydrolyse noch eben merkbar wird. Sie fanden:

$CaCl_2$	425°	$SrCl_2$	640°	$BaCl_2$	970°
$CaBr_2$	348°	$SrBr_2$	443°	$BaBr_2$	640°.

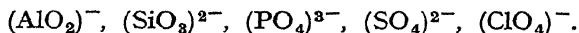
§ 40. Säuren und Basen.

Von der Mehrzahl der Oxyde sind Hydrate bekannt. Diese spielen wegen ihrer besonderen Eigenschaften in der gesamten Chemie eine sehr wesentliche Rolle: sie sind z. T. Basen, z. T. Säuren. Wir werden diese besonderen Eigenschaften aus dem Bau dieser Stoffe abzuleiten und zu zeigen haben, warum ein Teil dieser Körper sich als Basen, ein anderer als Säuren verhält; d. h., warum ein Teil der Oxydhydrate in wässeriger Lösung Hydroxyl-Ionen, ein anderer Teil Wasserstoff-Ionen abspaltet.

In der zweiten Periode finden wir folgende Oxyde:

$$Na_2O,\ MgO,\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ P_2O_5,\ SO_3,\ Cl_2O_7.$$

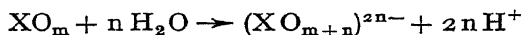
Nach den für die Komplexbildung (§ 27 und § 28) bestehenden Regeln müssen wir erwarten, daß diese Körper, vor allem die mit hoch geladenen positiven Ionen, unter Komplexbildung noch eine Anzahl weiterer Sauerstoff-Ionen aufnehmen können. So kennen wir ja auch tatsächlich folgende Ionen:

$$(AlO_2)^-,\ (SiO_3)^{2-},\ (PO_4)^{3-},\ (SO_4)^{2-},\ (ClO_4)^-.$$

Im Wasser sind aber freie Sauerstoff-Ionen nicht vorhanden; um zu diesen Komplexen zu gelangen, müssen erst Wassermoleküle dissoziiert werden. Um die Bildungswärme der genannten Ionen zusätzlich einer entsprechenden Anzahl Wasserstoff-Ionen aus Oxyd und Wasser zu berechnen, müssen wir also von der bei der Addition von n Sauerstoff-Ionen an das Oxyd im Vakuum frei werdenden Energie n mal die Dissoziationsenergie des Wassers in $2\,H^+ + O^{2-}$ (d. h. also

1) P. L. Robinson, H. C. Smith u. H. V. A. Briscoe, Proc. Univ. Durham 7, 161 (1926); vgl. Chem. Zbl. 1927, I (1781).

M_{H_2O}, vgl. S. 220) abziehen; bei der Lösung der gebildeten gasförmigen Wasserstoff-Ionen und des komplexen gasförmigen Ions in Wasser wird dann noch die Hydratationsenergie dieser Ionen frei.

Wir finden also für die Reaktion:

$$XO_m + n\,H_2O \rightarrow (XO_{m+n})^{2n-} + 2\,n\,H^+$$

die Reaktionswärme Q

$$Q = -S_{Ox} - M_{Ox} + M_{Ko} - n\,M_{H_2O} + 2\,n\,H_{H^+} + H_{Ko},$$

wo M_{Ox}, M_{Ko} und M_{H_2O} die Dissoziationsenergien des Oxyds, des komplexen Ions und von Wasser, S_{Ox} die Sublimationswärme des Oxydes bedeuten. H_{Ko}, die Hydratationswärme des großen komplexen Ions, ist im Vergleich zu H_{H^+} stets klein. Für M_{H_2O} fanden wir in § 20 den Wert:

$$\sim 37 \text{ E.-Volt} = 850 \text{ kcal.}$$

H_{H^+} beträgt etwa 250 kcal.

Nur bei hochgeladenen positiven Zentral-Ionen ist die Differenz $(M_{Ko} - M_{Ox}) - S_{Ox}$ positiv; nur dann kann die Aufnahme von Sauerstoff-Ionen durch die Oxyde mit Energiegewinn verbunden sein; sicher ist dies dann der Fall, wenn das Oxyd den Typ einer „umhüllten" Verbindung mit geringer Verdampfungswärme repräsentiert; denn S_{Ox} ist dann sehr klein und kann vernachlässigt werden. Damit die Gesamtreaktion eintritt, muß dann die Bedingung gelten:

$$M_{Ko} - M_{Ox} > n\,(M_{H_2O} - 2\,H_{H^+}),\ \text{d. h.}\ M_{Ko} - M_{Ox} > n\,(850 - 500)\ \text{kcal.}$$

In den ersten Reihen des Periodischen Systems werden infolge der Kleinheit der positiven Ionen aus geometrischen Gründen nur die Sauerstoffkomplexe möglich sein, in denen vier oder weniger Sauerstoff-Ionen um das Zentral-Ion angeordnet sind; würde man mehr Sauerstoff-Ionen anlagern, so würden diese einander verdrängen, die Komplexenergie würde abnehmen. Beim Cl_2O_7 braucht also pro Grammmolekül Oxyd nur ein halbes Grammion Sauerstoff aufgenommen zu werden. Hier ist also der Wert des Gliedes $n\,(M_{H_2O} - 2\,H_{H^+})$ sehr klein, während andrerseits der Wert von $M_{Ko} - M_{Ox}$ infolge der hohen Ladung des positiven Ions sehr hoch ist. Entstehen also bei der Reaktion aus dem Oxyd und Wasser nur H^+- und komplexe Ionen, so sind die Verhältnisse beim Chlorheptoxyd ganz besonders günstig.

Leider sind bisher für diesen Vorgang noch nicht alle Teilreaktionen berechnet, so daß man die Gesamtenergiebilanz noch nicht in allen Einzelheiten übersehen kann. Wohl aber können wir mit Sicherheit

sagen, daß — unter der Annahme, daß stets aus leichtflüchtigen Oxyden $[XO_4]$-Ionen gebildet werden — die Reaktionswärme beim Übergang zu Oxyden mit niedriger geladenen Zentral-Ionen kleiner wird, weil der Wert $M_{Ko} - M_{Ox}$ fällt, der Wert von $n(M_{H_2O} - 2 H_{H^+})$ steigt, so daß von einem bestimmten Punkt der Reihe

$$Cl_2O_7,\ SO_3 \ldots\ldots\ldots\ldots Na_2O$$

die Reaktion, bei der mit Wasser eine praktisch vollkommen dissoziierte Säure entsteht, ausbleiben muß.

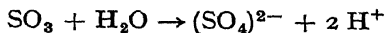
Wir wissen, daß dies bereits beim P_2O_5 der Fall ist; dieses Oxyd gibt mit Wasser praktisch keine $(PO_4)^{3-}$-Ionen mehr, sondern es bildet sich entweder der Komplex $(PO_3)^-$ [1], d. h. es werden weniger Sauerstoff-Ionen aufgenommen, oder aber es entstehen $(PO_4H_2)^-$- bzw. $(PO_4H)^{2-}$-Ionen.

Beim SiO_2 ist die Fähigkeit, eine Säure zu bilden, praktisch ganz verschwunden; wir können auf keinerlei Weise eine wäßrige Lösung herstellen, die ausschließlich Wasserstoff-Ionen und $(SiO_4)^{4-}$- oder $(SiO_3)^{2-}$-Ionen enthält.

Die bisher besprochene Reaktion muß also deshalb ausbleiben, weil die für die Spaltung des Wassers in O^{2-}-Ionen und H^+-Ionen notwendige Energie nicht mehr durch die Addition von Sauerstoff-Ionen an das Oxyd und die Hydratation der Wasserstoff-Ionen gedeckt wird. Es kann aber, wie schon erwähnt, eine andere Reaktion eintreten, nämlich die Dissoziation des Wassermoleküls in ein OH^-- und ein H^+-Ion ($M^*_{H_2O}$) und die Anlagerung der gebildeten Hydroxyl-Ionen an das Oxyd, d. h. z. B. die Bildung von $(PO_4H_2)^-$ und H^+ bzw. $(PO_4H)^{2-}$ und $2 H^+$ aus P_2O_5 und H_2O. Ob diese Reaktion eintreten kann, hängt von der Größe der Glieder ($M_{Ko_{OH}} - M_{Ox}$) [2]) und ($M^*_{H_2O} - H_{H^+}$) ab.

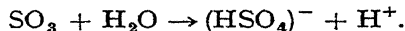
Die Energie ($M^*_{H_2O} - H_{H^+}$) beträgt nach Garrick nur ~ 100 kcal, ist also kleiner als $(M_{H_2O} - 2 H_{H^+})$. Diesen Energiebetrag wird die Additionsenergie von Hydroxyl-Ionen an das Oxyd in vielen Fällen noch kompensieren können, auch wenn die Additionsenergie von Sauerstoff-Ionen an das Oxyd bereits nicht mehr gegen die Energie $(M_{H_2O} - 2 H_{H^+})$ aufkommt. Schon beim SO_3 tritt neben der Reaktion

$$SO_3 + H_2O \rightarrow (SO_4)^{2-} + 2 H^+$$

---

1) Oder richtiger $(PO_3)_x^{x-}$.

2) $M_{Ko_{OH}}$ bedeutet die Komplexenergie eines durch Addition von OH^- an ein Oxyd gebildeten Komplexes.

auch die folgende ein:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow (HSO_4)^- + H^+.$$

Schwefelsäure ist ja, wenn wir von sehr starker Verdünnung absehen, nicht völlig in H^+- und $(SO_4)^{2-}$-Ionen gespalten. Gehen wir zu den Oxyden mit niedriger geladenen Zentral-Ionen über, so werden wir auch hier wieder erwarten, daß die Additionsenergie $(M_{Ko_{OH}} - M_{Ox})$ fällt, $n\,(M^*_{H_2O} - H_{H^+})$ steigt, so daß auch dieser Prozeß schließlich ausbleiben muß.

Es besteht dann schließlich nur noch die Möglichkeit, daß undissoziierte Wassermoleküle an das Oxyd angelagert werden; dies erfolgt denn auch tatsächlich in den meisten Fällen. Die Reaktion geht dann allerdings meist weiter; es entstehen aus den Sauerstoff-Ionen des Oxydes und den aufgenommenen Wassermolekülen Hydroxyl-Ionen, so daß nicht eigentlich Oxydhydrate, sondern Hydroxyde gebildet werden.

An dem Beispiel des festen $Mg(OH)_2$ können wir zeigen, warum diese Verbindung unter Energieabgabe aus MgO und Wasserdampf gebildet wird. Vom flüssigen Wasser und festen Magnesiumoxyd können wir zum festen Magnesiumhydroxyd gelangen, indem wir ein Grammolekül Wasser verdampfen, ein Grammolekül Oxyd in gasförmige Ionen dissoziieren und die Wassermoleküle mit den Sauerstoff-Ionen unter Bildung von Hydroxyl-Ionen reagieren lassen, die dann mit dem Magnesium-Ion zu festem Magnesiumhydroxyd zusammentreten.

Die bei der Reaktion

$$(O^{2-}) + (H_2O) \rightarrow 2\,(OH^-)$$

frei werdende Energie ist gleich dem Unterschied zwischen der Dissoziationsarbeit M^* von (H_2O) in $(H^+) + (OH^-)$ und der von (OH^-) in $(O^{2-}) + (H^+)$, wie sich aus folgenden Gleichungen ergibt:

$$\begin{array}{l} (H^+) + (OH^-) = (H_2O) + M^*_{H_2O} \\ (O^{2-}) + (H^+) = (OH^-) + M_{OH^-} \\ \hline (O^{2-}) + (H_2O) = 2(OH^-) + M_{OH^-} - M^*_{H_2O} \end{array}$$

M_{OH^-} ist aber gleich der Differenz zwischen den Dissoziationsarbeiten von (H_2O) in $2(H^+) + (O^{2-})$ und in $(H^+) + (OH^-)$; denn es gilt:

$$\begin{array}{l} 2(H^+) + (O^{2-}) = (H_2O) + M_{H_2O} \\ (H^+) + (OH^-) = (H_2O) + M^*_{H_2O} \\ \hline (O^{2-}) + (H^+) = (OH^-) + M_{H_2O} - M^*_{H_2O} \\ M_{OH^-} = M_{H_2O} - M^*_{H_2O} \end{array}$$

Die Reaktion

$$(O^{2-}) + (H_2O) \rightarrow 2\,(OH^-)$$

liefert also $M_{HO^-} - M^*_{H_2O} = M_{H_2O} - M^*_{H_2O} - M^*_{H_2O} = M_{H_2O} - 2 M^*_{H_2O} = 850 - 2 \cdot 350$,[1]) also ungefähr $+ 150$ kcal. Der gesamte Energiegewinn bei der Bildung eines Grammoleküls $[Mg(OH)_2]$ aus $[MgO]$ und flüssigem Wasser ist also gleich

$$- U_{MgO} - \Lambda_{H_2O}{}^{2)} + (M_{H_2O} - 2 M^*_{H_2O}) + U_{Mg(OH)_2} =$$
$$= - U_{MgO} + U_{Mg(OH)_2} + 140 \text{ kcal};$$

oder allgemein für ein Oxyd XO_n

$$- U_{XO_n} + U_{X(OH)_{2n}} + n \cdot 140 \text{ kcal}.$$

Die Gitterenergie des Oxyds U_{XO_n} ist nun immer größer als die des Hydroxyds $U_{X(OH)_{2n}}$; dies ergibt sich ohne weiteres aus Tabelle 13, S. 66, wenn man die Fluoride, die etwa dieselbe Gitterenergie besitzen wie die Hydroxyde, mit den Oxyden und Sulfiden vergleicht. Die Differenz der Gitterenergien $U_{XO_n} - U_{X(OH)_{2n}}$ ist also immer positiv; sie ist um so größer, je höher die Beträge von U_{XO_n} und $U_{X(OH)_{2n}}$ sind. So lange die Ladung des Zentral-Ions nicht größer als zwei ist, ist die Differenz sicher kleiner als 140 kcal; die Differenz $U_{XO_n} - U_{XF_{2n}}$, die ungefähr gleich $U_{XO_n} - U_{X(OH)_{2n}}$ ist, beträgt z. B. nach Tabelle 13 für Li 110, Be $2 \cdot 127$, Ba $2 \cdot 100$ kcal; die Werte sind also kleiner als 140 kcal, d. h. die Reaktionswärme bei der Hydroxydbildung ist positiv. Je größer das Volumen von X ist, desto kleiner wird U_{XO} und auch die Differenz $U_{XO_n} - U_{X(OH)_{2n}}$. Die Hydroxydbildung wird also beim BaO leichter eintreten können als beim MgO, beim Cs_2O leichter als beim Li_2O.

Wird die Ladung des X-Ions größer, steigt U_{XO_n} und auch die Differenz $U_{XO_n} - U_{X(OH)_{2n}}$; so erhalten wir z. B. nach Tabelle 13 für die Differenz $U_{XO_n} - U_{XF_{2n}}$ für Li 110, Be $2 \cdot 127$, B $3 \cdot 135$, C $4 \cdot 180$ kcal. Die Alkalimetalloxyde bilden also leichter Hydroxyde als die Erdalkalimetalloxyde. Wird die Ladung des Metall-Ions größer als drei, so wird der Unterschied in den Gitterenergien schließlich den Betrag von 140 kcal überschreiten, d. h. es wird kein Hydroxyd mehr gebildet. Hierzu kommt noch, daß das Zentral-Ion bei wachsender Ladung immer kleiner wird; dadurch kann es vorkommen, daß z. B. vier OH-Gruppen des Hydroxyds das Zentral-Ion nicht mehr berühren können,

1) Über die Zahlenwerte vgl. S. 229 u. S. 219.
2) Λ_{H_2O} ist die Verdampfungswärme von Wasser pro Mol.

während die beiden Sauerstoff-Ionen des Oxyds sich nicht hindern. Auch aus diesem Grunde werden bei diesen hochgeladenen, sehr kleinen Zentral-Ionen keine Hydroxyde mehr gebildet. Während z. B. CO_2 mit Wasser keine Orthokohlensäure liefert, kommt $Th(OH)_4$ noch vor.

Was geschieht nun, wenn wir die Hydroxyde in Wasser bringen? Wir brauchen hier nur auf die Überlegungen der §§ 38 und 39 zu verweisen, nach denen Hydroxyde dann leicht in Hydroxyl-Ionen und Metall-Ionen disoziieren, wenn das Metall-Ion eine kleine Ladung und ein großes Volumen hat.

Zusammenfassend können wir also über die Oxyde der zweiten Periode folgendes sagen: Das erste Glied bildet ein in Wasser gut dissoziiertes Hydroxyd (NaOH), die folgenden immer weniger dissoziierte Hydroxyde: $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$; $Si(OH)_4$ und die darauf folgenden Glieder

$$H_3PO_4,\ H_2SO_4,\ HClO_4$$

zeigen in immer höherem Maße Säurecharakter.

Mit zunehmender Ladung des positiven Ions finden wir also einen kontinuierlichen Übergang von den base- zu den säurebildenden Oxyden.

Gehen wir nun zu der folgenden Periode über, so nimmt das Volumen des Zentral-Ions zu; dies hat, wie sich aus dem Vorhergehenden ohne weiteres ergibt, zur Folge, daß die basischen Eigenschaften zunehmen, so daß der Übergang von base- zu säurebildenden Oxyden in jeder Periode etwas mehr nach rechts liegt.

Das den Übergang bildende Hydroxyd (das amphotere Hydroxyd) ist in der ersten Periode bereits beim zweiten Element ($Be(OH)_2$) zu finden, in der zweiten Periode beim dritten ($Al(OH)_3$), in der dritten Periode beim vierten ($Ti(OH)_4$) und in der vierten Periode beim fünften Element ($Nb(OH)_5$). In der fünften Periode findet sich keine Änderung mehr, auch hier bildet das fünfte Element ein amphoteres Hydroxyd ($Ta(OH)_5$); denn infolge der sogenannten Lanthanidenkontraktion, über die wir in § 42 berichten werden, nimmt das Volumen vom Nb^{5+} zum Ta^{5+} nicht mehr zu.

Die Nebengruppen schließen sich auch hierbei den Hauptgruppen nicht an; infolge der stärkeren polarisierenden Wirkung ihrer Kationen, die nach S. 225 beim Hydroxyd besonders wesentlich ist, verhalten sie sich auch hier so, als ob sie ein kleineres Volumen hätten, als man in den Kristallen tatsächlich findet. So findet sich der Übergang in

der Cu-Periode schon beim $Zn(OH)_2$, in der Ag-Reihe beim In $(OH)_3$, während er in den Hauptreihen in der mit K beginnenden Horizontalen erst in der 4. Gruppe beim Ti $(OH)_4$, in der Rb-Reihe in der 5. Gruppe beim $Nb(OH)_5$ stattfindet.

§ 41. Erklärung von base- und säurebildenden Oxyden nach Kossel.

Kossel[1]) gab früher eine viel einfachere Erklärung für den Unterschied zwischen base- und säurebildenden Oxyden. Er ging dabei von der Arbeit aus, die erforderlich ist, um von einer bestimmten Hydroxylverbindung im Vakuum Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen abzuspalten. Es ist ohne weiteres klar, daß ein Wasserstoff-Ion um so leichter abgespalten wird, je höher in der Reihe: NaOH, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $PO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$, $ClO_3(OH)$ das Zentral-Ion geladen ist; die elektrostatische Abstoßung des positiven Wasserstoff-Ions durch das Zentral-Ion nimmt ja mit wachsender Ladung zu, während die Anziehung des Wasserstoff-Ions durch das in nächster Nachbarschaft befindliche Sauerstoff-Ion in erster Näherung gleich bleibt. Andererseits leuchtet ein, daß eine Verbindung wie NaOH viel leichter in Na^+ und OH^- gespalten werden kann als in NaO^- und H^+. Diese Hydroxyl-Ionenabspaltung erfordert aber mit steigender Ladung des Zentral-Ions immer mehr Energie, ganz besonders beim letzten Glied, da das OH-Ion dann von dem siebenfach positiven Chlor-Ion getrennt werden muß.

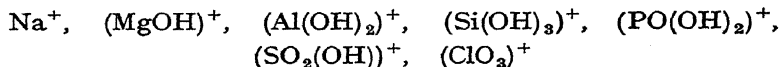
Nach Kossel soll nun die Dissoziationsenergie in wäßriger Lösung das $1/K$fache des Wertes im Vakuum betragen; hieraus würde direkt folgen, daß NaOH eine starke Base, $HClO_4$ eine starke Säure ist. S. 207 sahen wir nun aber, daß die Vorstellung von Kossel nicht korrekt ist.

Wir können aber doch von der Dissoziationsenergie im Vakuum zu der in wäßriger Lösung kommen; wir brauchen nämlich nur von den gefundenen Werten die Hydratationsenergien der gebildeten Dissoziationsprodukte abzuziehen. Für die Wasserstoffionen-Abspaltung müssen wir also von der im Vakuum erforderlichen Energie die Hydratationsenergie des Wasserstoff-Ions sowie die Hydratationsenergie von

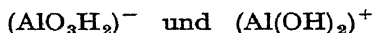
$$(NaO)^-,\ (MgO_2H)^-,\ (AlO_3H_2)^-,\ (SiO_4H_3)^-,\ (PO_4H_2)^-,\ (SO_4H)^-,\ (ClO_4)^-$$

abziehen; für die Hydroxylionen-Abspaltung muß in derselben Weise H_{OH^-} sowie die Hydratationsenergie von:

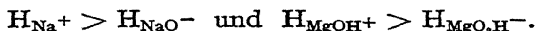
1) W. Kossel, Ann. Phys. 49, 229 (1916).

$$Na^+, \quad (MgOH)^+, \quad (Al(OH)_2)^+, \quad (Si(OH)_3)^+, \quad (PO(OH)_2)^+, \quad (SO_2(OH))^+, \quad (ClO_3)^+$$

abgezogen werden.

Da die Hydratationsenergien etwa von

$$(AlO_3H_2)^- \quad \text{und} \quad (Al(OH)_2)^+$$

gegenüber H_{H^+} und H_{OH^-} ziemlich klein, aber voneinander nicht viel verschieden sind, wird der Unterschied zwischen Vakuum und wäßrigem Zustande hauptsächlich darin bestehen, daß die Dissoziationsenergie um einen Betrag vermindert wird, der für die H^+-Abspaltung ein wenig größer ist als H_{H^+}, für die OH^--Abspaltung etwas größer als H_{OH^-}. Da der Absolutbetrag von H_{H^+} den von H_{OH^-} übersteigt, so wird im Wasser die H^+-Abspaltung gegenüber dem Vakuum stärker erleichtert sein als die OH^--Abspaltung.

Bei den ersten Gliedern der Reihe wird wiederum die Basenbildung etwas begünstigt, denn es gilt:

$$H_{Na^+} > H_{NaO^-} \quad \text{und} \quad H_{MgOH^+} > H_{MgO_2H^-}.$$

Die Kossel'sche Reihenfolge bleibt also bestehen, nur werden die Kontraste größer. Würde man noch die Polarisation der Sauerstoff-Ionen in Rechnung stellen, so würden die Unterschiede noch erheblicher.

§ 42. Einfluß der Lanthanidenkontraktion.

Im Periodischen System finden wir eine Gruppe von Elementen, die besonders geeignet ist, den Einfluß des Ionenvolumens auf die Eigenschaften der Verbindungen zu demonstrieren. Die seltenen Erden, nach Goldschmidt auch die Gruppe der Lanthaniden genannt, bilden eine ununterbrochene Reihe von vierzehn Elementen, welche alle äußerlich gleichgebaute Ionen mit gleicher Ladung bilden[1]). Die Arbeiten von v. Hevesy[2]) und Goldschmidt[3]) zeigen, daß das Ionenvolumen vom Lanthan bis einschließlich Cassiopeium gleichmäßig fällt, ein Resultat, das auch theoretisch zu erwarten war. Goldschmidt hat dieses Fallen der Ionenvolumina — von ihm Lanthanidenkontraktion genannt — sehr schön an den fortlaufend abnehmenden Gitterkonstanten der Sesquioxyde (La_2O_3 bis Cp_2O_3)

1) Über nicht-dreiwertige Ionen der seltenen Erden vgl. § 4, S. 21.

2) G. v. Hevesy, Z. anorg. u. allgem. Chem. **147**, 217; **150**, 68 (1925); vgl. auch G. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, Springer, Berlin 1927.

3) V. M. Goldschmidt, Ber. **60**, 1282 (1927).

nachgewiesen; v. Hevesy stellte dieselbe Erscheinung an den Molekularräumen der Sulfat-Oktahydrate fest [1]).

Diese Lanthanidenkontraktion hat wichtige Folgen. Während La^{+++}, ganz wie erwartet, ein größeres Volumen besitzt als Y^{+++}, ist Cp^{+++} infolge der fortlaufenden Kontraktion kleiner als Y^{+++}. In der Reihe der Lanthaniden muß sich also ein Element finden, das annähernd dasselbe Ionenvolumen hat wie Y^{+++}; es ist dies das Holmium. Hierdurch wird sofort klar, warum sich das Yttrium in seinen chemischen Eigenschaften so ganz an das Holmium und die anderen Yttererden anschließt und nur äußerst schwierig von ihnen zu trennen ist.

Ohne die Lanthanidenkontraktion würden die Elemente, die im Periodischen System direkt auf das Cassiopeium folgen, größere Volumina besitzen als die entsprechenden Elemente der vorhergehenden Periode. Diese Vergrößerung wird aber nahezu ganz durch die Lanthanidenkontraktion kompensiert; infolgedessen haben die Elementpaare: Zr-Hf; Nb-Ta; Mo-W usw. nahezu die gleichen Atom- und Ionenvolumina. Eine direkte Folge hiervon ist die große Analogie in den chemischen Eigenschaften dieser Elementpaare. Nirgends sonst im Periodischen System finden wir eine derartige Übereinstimmung in den Eigenschaften, und nur wenige Elemente sind so schwer zu trennen wie Zirkonium und Hafnium.

Unmittelbar kommt die Lanthanidenkontraktion in der Basizität der seltenen Erden zum Ausdruck. $La(OH)_3$ ist eine recht starke Base; nach § 40 nimmt der Basencharakter mit fallendem Volumen des Metall-Ions ab; die auf La folgenden seltenen Erden werden also immer schwächere Basen bilden, wie die Erfahrung auch wirklich zeigt.

Infolge der Lanthanidenkontraktion ist das Ionenvolumen des Hafniums nur sehr wenig größer als das des Zirkoniums, so daß das Hafniumhydroxyd als Base nur eine Kleinigkeit stärker ist als das Zirkoniumhydroxyd. Der kleine Unterschied zwischen den Ionenräumen des Hf^{4+} und Zr^{4+} hat ferner zur Folge, daß Komplexverbindungen mit Hf^{4+} als Zentral-Ion um ein geringes weniger stabil sind (§ 33) als die mit Zr^{4+} als Zentral-Ion [2]).

1) Bei stärker polarisierbaren Anionen (Cl^-, S^{2-}) komplizieren sich die Verhältnisse etwas, vgl. W. Klemm, K. Meisel u. H. U. v. Vogel, Z. anorg. u. allgem. Chem. **190**, 123 (1930).

2) J. H. de Boer, Z. anorg. u. allgem. Chem. **165**, 1 (1927).

Kapitel X.

Adsorptionserscheinungen und Kristallwachstum.

§ 43. Oberflächenenergie von Kristallen.

Der große Unterschied im Verhalten zwischen den in Schichten- und den in Koordinationsgittern kristallisierenden Stoffen, der sich vor allem in einer großen Spaltbarkeit und erhöhter Flüchtigkeit der Schichtengitter bildenden Stoffe äußert, ist aus dem eigenartigen Bau dieser Gitter zu verstehen (§ 22). Zwischen zwei aufeinander folgenden Lagen des stärker polarisierbaren Ions sind nur schwache Anziehungskräfte wirksam; hier kann der Kristall leicht gespalten werden. Kristalle des CdJ_2- oder des MoS_2-Typus besitzen infolgedessen längs der auf der hexagonalen Achse senkrecht stehenden Basisfläche eine sehr große Spaltbarkeit.

Obwohl bei den Koordinationsgittern eine so ausgesprochene Anisotropie wie bei den Schichtengittern nicht besteht, so ist doch auch bei diesen Gittern der Zusammenhang zwischen den einzelnen Flächen nicht gleich groß; es gehört z. B. weniger Energie dazu, einen Kochsalzkristall längs einer Würfelfläche zu spalten als nach einer Rhombendodekaederfläche. Diese experimentell bekannte Tatsache ergibt sich ohne weiteres aus der Born'schen Gittertheorie; aus dieser folgt nämlich, daß die Anziehung zwischen zwei Kristallhälften längs der Würfelfläche kleiner ist als längs der Rhombendodekaederfläche.

Muß zur Trennung zweier Teile A und B eines Kristalles (Fig. 51), längs einer Trennungsfläche von der Größe F (so daß also nach der Spaltung die gesamte Oberfläche um 2 F vergrößert ist) die Arbeit E aufgewendet werden, so ist $\sigma = \frac{E}{2F}$ die spezifische Oberflächenenergie.

Es zeigt sich nun, daß die spezifische Oberflächenenergie für eine Würfelfläche σ_{100} kleiner ist als für eine Rhombendodekaederfläche σ_{110} oder für eine Oktaederfläche σ_{111}.

Berücksichtigt man bei der Berechnung der elektrostatischen Anziehung zweier Kristallhälften nur die Coulomb'sche Anziehung

und Abstoßung, so erhält man für NaCl[1]):

$$\sigma_{100} = \frac{1}{2r^2} \cdot \frac{0{,}0650\, e^2}{r} = 0{,}0325 \frac{e^2}{r^3} = 335 \text{ Erg/cm}^2;$$

r bedeutet den kürzesten Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen, die Zahl 0,0650 eine Summationskonstante, die analog der Madelung'schen Zahl (§ 12) berechnet wird. Hierbei wird angenom-

```
+  −  +  −  +
−  +  −  +  −   A
+  −  +  −  +
−  +  −  +  −
+  −  +  −  +   B
−  +  −  +  −
```

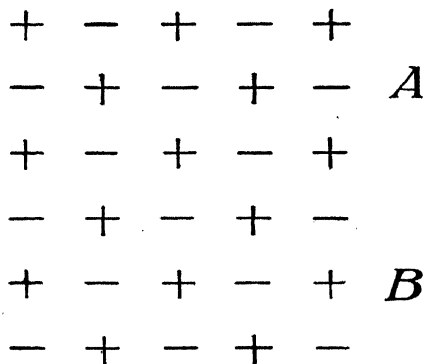



Fig. 51.

men, daß die Ionen nach der Spaltung ihre Stellung unverändert behalten und sich auch sonst nicht verändern. Tatsächlich werden die Oberflächen-Ionen aber nach der Spaltung ein wenig nach innen gezogen; außerdem werden sie polarisiert, da sie nicht mehr symmetrisch von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben werden; die berechnete Trennungsarbeit ist also zu groß.

Außerdem vernachlässigten wir bisher auch die Born'sche Abstoßung.

Folgende von Born und Stern[1]) herrührende Berechnung der Oberflächenenergie berücksichtigt nun zwar die Born'sche Abstoßung, nicht aber die übrigen soeben erwähnten Faktoren.

Nach § 12 wird die bei der Annäherung zweier Ionen auf den Abstand r gewonnene Energie durch den Ausdruck

$$\mu = \frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^n}$$

gegeben.

1) M. Born u. O. Stern. Vgl. bei M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, B. G. Teubner, Leipzig-Berlin, 2. Aufl. 1923, S. 743.

Für die spezifische Oberflächenenergie können wir dann schreiben:

$$\sigma_{100} = \frac{F}{2r^2} = \frac{1}{2r^2}\left\{\frac{A'e^2}{r} - \frac{B\beta'}{r^n}\right\}.$$

r bedeutet hier wieder den Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen, A′ und β′ Summationskonstanten. Der Wert für A′ ist, wie wir bereits sagten, 0,0650. Durch Summation ist β′ sehr einfach zu bestimmen, da für n gleich 9 (vgl. § 12) die Reihe bereits nach einer kleinen Anzahl von Gliedern abgebrochen werden kann.

$$\beta' = \frac{1}{1^9} + \frac{4}{\sqrt{2}^9} + \frac{4}{\sqrt{3}^9} + \cdots = 1{,}21.$$

B ist von der Berechnung der Gitterenergie (S. 54) her bekannt; wir fanden dort

$$B\beta = \frac{e^2 A r^{n-1}}{n}.$$

Hierin ist A die sog. Madelung'sche Zahl für das Kochsalzgitter, die nach § 12 1,748 beträgt. β ist ebenfalls eine leicht zu findende Summationskonstante:

$$\beta = \frac{6}{1^9} + \frac{12}{\sqrt{2}^9} + \frac{8}{\sqrt{3}^9} + \cdots = 6{,}61.$$

Hiermit kennen wir B und somit alle Daten, um σ_{100} zu berechnen.

$$\sigma_{100} = \frac{1}{2r^2}\left\{\frac{A'e^2}{r} - \frac{Ae^2\beta'}{nr\beta}\right\} = \frac{e^2}{2r^3}\left\{0{,}0650 - \frac{1{,}748 \cdot 1{,}21}{9 \cdot 6{,}61}\right\} = \frac{0{,}0147\, e^2}{r^3}.$$

Für Kochsalz wird $\sigma_{100} = 150$ Erg/cm²; bei Berücksichtigung der Born'schen Abstoßung finden wir also nur knapp die Hälfte des vorher gegebenen Wertes.

Auf die gleiche Art berechneten Born und Stern auch die Oberflächenenergie für eine Rhombendodekaederfläche und fanden:

$$\sigma_{110} = \frac{0{,}0393\, e^2}{r^3},$$

d. h. also einen viel größeren Wert, wie zu erwarten war.

Yamada[1]) gibt eine allgemeine Methode zur Berechnung der Oberflächenenergie einer beliebigen Fläche, wenn der Wert einer bestimmten Fläche, z. B. der Würfelfläche des Kochsalzgitters, bekannt ist. Er kommt hierbei zu dem Schlusse, daß beim Natriumchlorid-

1) M. Yamada, Phys. Z. 24, 364 (1923); 25, 52 (1924).

Gitter die Würfelfläche die geringste Oberflächenenergie besitzt. Hiermit wird die gute Spaltbarkeit des Kochsalzes längs der Würfelfläche gut erklärt; ebenso entspricht der guten Spaltbarkeit des Kalkspats längs der Rhomboederfläche eine minimale Oberflächenenergie dieser Fläche.

Kusnezow und Kudrjawzewa[1]) haben die kleinste Energie, mit der man eine Spaltung des Kochsalzes längs einer Kristallfläche erhalten kann, experimentell zu bestimmen versucht. Es ist sehr schwer, hier einwandfreie Werte zu erhalten; der Größenordnung nach stimmen ihre Werte aber doch mit den oben berechneten gut überein. Es scheint unmöglich zu sein, eine glatte Spaltung nach einer Rhombendodekaeder- oder einer Oktaederfläche zu erhalten. Die entstandenen Oberflächen bestehen vielmehr immer, wie Fig. 52 und 53 andeuten, aus einer

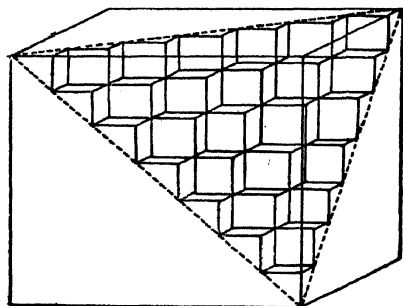



Fig. 52.

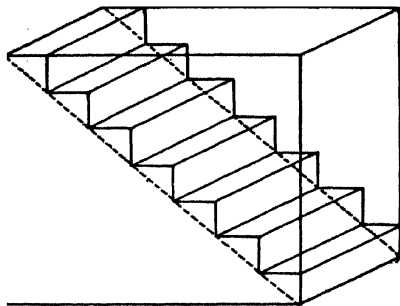



Fig. 53.

Verkettung kleiner Würfelflächen. Nach den Berechnungen von Born, Stern und Yamada ist $\frac{\sigma_{110}}{\sigma_{100}} = 2{,}7$; es ist also leicht ersichtlich, daß Spaltung leichter nach einer Treppenform erfolgt als glatt nach einer Rhombendodekaederfläche.

Gegenüber der Gitterenergie ist die Oberflächenenergie sehr klein. Um ein Grammolekül Kochsalz in Würfel der linearen Abmessung von $1\,\mu$ zu zerteilen, so daß die Oberfläche auf $1{,}62 \cdot 10^6$ cm^2 wächst, braucht man nur 0,0057 kcal aufzuwenden, während die Gitterenergie 183 kcal beträgt. Nach § 35 ist bei den Alkalihalogeniden die Hydratationsenergie ziemlich genau gleich der Gitterenergie; die Lösungswärme zu einer unendlich verdünnten Lösung

1) W. D. Kusnezow, Z. Physik. 42, 302, 905 (1927).

ist von der Größenordnung einer kcal; bei der Auflösung eines ganz feinen Kristall-Mehles sollte man also bei sehr verfeinerten Messungen noch einen Einfluß der Oberflächenenergie finden können. Lipsett, Johnson und Maass[1]) erhielten durch Sublimation von Kochsalz und mechanische Sortierung der entstandenen Kriställchen Würfelchen von 1,00 bis zu 1,16 μ. Während nun die Lösungswärme zu einer 4,62%igen Lösung bei 25° für gewöhnliches Kochsalz — 928,6 cal beträgt, fanden sie für dieses sehr feine Kochsalz eine um 12,3 cal weniger stark negative Lösungswärme. Wenn die erhaltenen Würfel wirklich vollkommen unverletzt geblieben sein sollten, würde hieraus eine Oberflächenenergie von 400 Erg/cm² folgen. Diese Zahl ist als Maximalwert anzusehen.

Die Größenordnung stimmt mit den berechneten Werten gut überein; mehr kann man auch nicht erwarten, da sowohl das Experiment als auch die Berechnung nur Näherungswerte liefern. Da nach dem vorhergehenden die Born'schen Abstoßungskräfte hier einen viel größeren Einfluß besitzen als bei der Gitterenergie, ist die Unsicherheit in Anbetracht dessen, daß der Ausdruck $\frac{B}{r^n}$ nur eine rohe Näherung darstellt, recht groß. Ferner sind die Veränderungen im Gitterabstand und die Polarisation der Ionen noch vernachlässigt.

Veränderungen im Gitterabstande sind deshalb anzunehmen, weil die äußersten Ionen der Einwirkung einseitiger Kräfte ausgesetzt sind. Man hat daher zwischen der ersten und zweiten Fläche einen etwas kleineren Abstand zu erwarten; der Abstand zwischen der zweiten und dritten Fläche sollte dagegen etwas größer sein, da die Abstoßung der vierten Fläche auf die zweite nicht kompensiert wird. Weiterhin ist es möglich, daß diese Verschiebungen für die Kationen und Anionen verschieden groß sind, so daß elektrische Doppelschichten entstehen können[2]).

Die Möglichkeit einer Verkleinerung des Gitterabstandes in einer zur Oberfläche senkrechten Richtung schien vor einigen Jahren von Bedeutung zu sein; Davisson und Germer[3]) glaubten nämlich auf Grund ihrer ersten Versuche über die Beugung von Elektronenstrahlen eine derartige Verkleinerung annehmen zu müssen. Obwohl die be-

1) S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson u. O. Maass, J. Am. Chem. Soc. **49**, 925, 1940 (1927); **50**, 2701 (1928).
2) E. Madelung, Physik. Z. **20**, 494 (1919).
3) C. Davisson u. L. H. Germer, Nature **119**, 558 (1927); Phys. Rev. **30**, 706 (1927).

obachtete Erscheinung später in anderer Weise erklärt werden konnte[1]), war doch das Interesse an dieser Frage geweckt.

Braunbek[2]) berechnete diese Kontraktion für die Würfelfläche des Kochsalzes unter der Voraussetzung, daß die aufeinander folgenden (100)-Flächen als starre zweidimensionale Gitter aufgefaßt werden können, die einander mit Coulomb'schen und Born'schen Kräften anziehen und abstoßen. Er vernachlässigt also den eventuellen Unterschied in der Kontraktion bei Anionen und Kationen — worauf Madelung hingewiesen hatte — und ferner auch die Polarisation der Ionen. Nach seiner Berechnung findet nur zwischen der ersten und zweiten Lage eine merkliche Kontraktion statt; der Abstand soll aber nur 0,3% kleiner sein als im Innern des Kristalles.

Lennard-Jones und Dent[3]) berücksichtigten auch die Polarisation der Ionen. Auch nach ihrer Rechnung findet Kontraktion nur zwischen der ersten und zweiten Fläche statt; da sie die Polarisation mit in Rechnung gesetzt haben, ist der von ihnen gefundene Wert viel größer; er beträgt bei der (100)-Fläche vom Kochsalz 5%.

Der Einfluß der Born'schen Abstoßung und der Ionenpolarisation auf die Oberflächenenergie ist von Biemüller[4]) noch etwas näher untersucht worden. Er zeigte insbesondere, zu welch unwahrscheinlichen Ergebnissen man kommt, wenn der Born'sche Abstoßungsexponent kleiner als neun angenommen wird. Wird dieser Exponent gleich sechs angenommen, so ergibt sich sogar ein negativer Wert für die Oberflächenenergie. Die Zusammenfassung des Abstoßungspotentials in den einen Term $\frac{B}{r^n}$ ist also nur dann zulässig, wenn n größer als acht ist[5]).

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Ionen in der ersten Schicht untereinander nicht im Gleichgewicht sind; wenigstens würden in einem isolierten zweidimensionalen Gitter mit einer Ionenanordnung wie in der (100)-Fläche des Kochsalzes die Ionen-Abstände ungefähr 5% kleiner sein als im Raumgitter[6]). In der

---

1) H. Bethe, Naturwissenschaften, **15**, 786 (1927); **16**, 333 (1928).

2) W. Braunbek, Naturwissenschaften **16**, 546 (1928).

3) J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. (London) A **121**, 247 (1928).

4) J. Biemüller, Z. Phys. **38**, 759 (1926).

5) Nach wellenmechanischen Berechnungen von A. Unsöld, Z. Phys. **43**, 563 (1927) sollen die abstoßenden Kräfte übrigens exponentiell mit r abnehmen (vgl. auch § 52, S. 299).

6) F. Zwicky, Physik. Z. **24**, 131 (1923).

ersten Oberflächenschicht eines Kochsalzwürfels wird also eine Kraft vorhanden sein, die den Zusammenhang zu stören trachtet; hierdurch können möglicherweise senkrecht zur Oberfläche Risse entstehen. Lennard-Jones und Dent berechnen, daß diese Oberflächenspannung beim Kochsalz 3000 Dyn pro Zentimeter beträgt.

§ 44. Oberflächenenergie und Kristallform.

Die Form von Flüssigkeitsoberflächen wird bekanntlich durch die Oberflächenspannung bestimmt. Man war nun zunächst der Meinung, daß für das Auftreten der verschiedenen Flächen bei den in der Natur vorkommenden oder künstlich gewonnenen Kristallen ebenfalls die Oberflächenenergie der einzelnen Flächen entscheidend wäre. Tatsächlich befindet sich ein Kristall ja nur dann mit seiner gesättigten Lösung oder seinem gesättigten Dampfe im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die freie Energie seiner Oberfläche bei gegebenem Volumen ein Minimum darstellt.

Hierbei darf aber man nicht an die von Born definierte, im vorigen Paragraphen besprochene Oberflächenenergie denken. Abgesehen davon, daß Born die Oberflächenenergie der Energie gleichsetzt, die bei der Trennung längs einer Fläche aufgewendet werden muß, liefert diese Berechnung nur die aufs Vakuum bezogene Oberflächenspannung. Bei Gleichgewichtsbetrachtungen hat man aber mit der Grenzflächenspannung gegen die gesättigte Lösung bzw. den gesättigten Dampf zu rechnen.

Befindet sich eine Kristallfläche im Gleichgewicht mit einer gesättigten Lösung, so werden die Dipole des Wassers durch die elektrischen Felder der Ionen an der Kristalloberfläche angezogen; diese Ionen sind zwar nicht vollständig hydratisiert wie die freien Ionen (vgl. § 35), sie besitzen aber ihren Wassermantel doch noch teilweise.

Ferner wird auch ein Teil der in Lösung befindlichen Ionen von denen der Kristalloberfläche angezogen. Auf der Kristalloberfläche wird also eine Schicht von Wassermolekülen und Ionen vorhanden sein, die in kinetischem Austausch mit der Lösung steht, d. h. also „adsorbiert" ist. Da diese adsorbierte Schicht zusammen mit der wirklichen Kristalloberfläche die „Grenzfläche" bildet, erhalten wir ganz andere Werte für die Grenzflächenspannung[1]).

Zur Erklärung der wirklich vorkommenden Kristallformen wird häufig angenommen, daß die Oberflächenspannung einer Kristall-

1) Während nach einer Arbeit von K. Tangl Stoffe wie Platin, Schellack, Kollodium und Kautschuk gegenüber trockener Luft ganz verschiedene

fläche der Anzahl Teilchen pro Oberflächeneinheit umgekehrt proportional ist. Da gerade die Flächen mit kleinen Indizes (100), (110), (111) dicht besetzt sind, so wäre hiernach zu schließen, daß gerade diese Flächen am häufigsten vorkommen. Wulff[1]) gab einen sehr einfachen Weg, um auf die Kristallform zu schließen. Von einem beliebigen Punkt aus zieht man nach allen Richtungen Linien, deren Längen proportional der Oberflächenspannung der senkrecht zu diesen Linien stehenden Flächen sind. In den Endpunkten der Linien konstruiert man die senkrecht zu ihnen stehenden Flächen; der kleinste Raum um den Ausgangspunkt, der durch diese Flächen begrenzt wird, ist dann die gesuchte Kristallform. Kristallflächen mit hohen Oberflächenspannungen — nach den obigen Darlegungen also Flächen mit hohen Indizes (hkl) — werden bei der so erhaltenen Kristallform nicht vorkommen.

In Wirklichkeit kommen sogenannte „Vizinalflächen", die mit Flächen mit kleinen Indizes nur einen kleinen Winkel bilden, aber doch des öfteren vor, was eigentlich nicht der Fall sein sollte, da sie hohe Indizes (wenig Teilchen pro Oberflächeneinheit) besitzen. Ehrenfest[2]) versucht das Vorkommen dieser Flächen dadurch mit der Theorie in Einklang zu bringen, daß er für die Oberflächenspannung der einzelnen Flächen eine andere Verteilung annimmt, nach der die Oberflächenspannung der Vizinalflächen sehr wenig von der der Flächen mit kleinen Indizes abweicht. Aber auch dann dürften diese Flächen als Gleichgewichtszustände nicht vorkommen. Ehrenfest kommt daher zu der Überzeugung, daß man erst durch das Studium der Strömungen am wachsenden Kristall eine tiefere Einsicht gewinnen kann.

Man kam also mehr und mehr zu der Überzeugung, daß die Form der Kristalle nicht durch die Oberflächenenergie beherrscht wird, sondern durch den Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen. So bezweifeln Born und Stern, ob die von ihnen berechnete Oberflächenenergie[3]) außer bei sehr kleinen Kristallen einen Einfluß auf die Kristallform haben kann.

Kleine Kristalle neigen ja bekanntlich immer dazu, zu größeren zusammenzuwachsen. So waren bei den Versuchen von Lipsett,

---

Oberflächenspannungen besitzen, haben sie feuchter Luft gegenüber nahezu dieselben Werte. Vgl. G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Ak. Verl. Ges. Leipzig 1928, Bd. 6, S. 255 u. f.

1) G. Wulff, Z. Krist. 34, 512 (1901).

2) P. Ehrenfest, Ann. Physik (4), 48, 360 (1915).

3) Vgl. Anm. 1 S. 238 und M. Born u. O. F. Bollnow, Geiger und Scheel, Handbuch der Physik, XXIV, S. 444 (1927).

Johnson und Maass[1]) Kochsalzteilchen von ungefähr 1 μ Größe in gesättigtem Wasserdampf schon nach 30 Minuten 4—10 μ groß. Das Wachsen großer Kristalle auf Kosten kleiner ist eine ganz bekannte Tatsache[2]); auch die sekundäre Rekristallisation[3]) bei Metallen scheint durch die Oberflächenenergie beherrscht zu werden.

§ 45. Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallflächen.

Valeton[4]) bringt den Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen beim Kochsalz in Zusammenhang mit der elektrostatischen Auffassung des Kristallbaues. Er zeigt, daß eine (100)-Fläche die einfallenden Ionen weniger fest hält als eine (111)-Fläche. Auf einer (100)-Fläche, die abwechselnd aus positiven und negativen Ionen besteht, werden nur diejenigen Ionen festgehalten werden, die gerade auf ein negatives Ion stoßen, und umgekehrt; trifft ein Ion die Kristallfläche gerade zwischen zwei Ionen der Kristallfläche, so wird es nicht angezogen. Die (111)-Flächen bestehen abwechselnd entweder nur aus positiven oder nur aus negativen Ionen; es werden also alle ankommenden Ionen entgegengesetzten Vorzeichens festgehalten werden. Die (111)-Fläche wächst also schneller als die (100)-Fläche; dies hat aber gerade zur Folge, daß sie am fertigen Kristall nicht auftritt. Die Kristallform wird vielmehr immer durch die am langsamsten wachsenden Flächen begrenzt. Dies kann man sich leicht klarmachen. Fig. 54 stelle drei aneinanderstoßende Flächen dar; die Wachstumsgeschwindigkeit der horizontalen Fläche sei gleich der vertikalen und zwar $^1/_3$ so groß wie die der schrägen Fläche; man erkennt ohne weiteres, daß die schräge Fläche bei fortschreitendem Wachstum kleiner wird und schließlich ganz verschwindet.

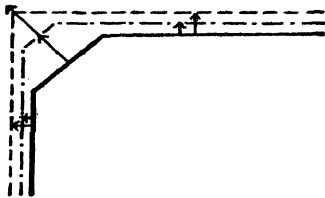



Fig. 54.

Valeton nimmt also an, daß ein direkter Materialaustausch zwischen Oberfläche und Umgebung (Dampf oder Flüssigkeit) statthat. Nun fanden Volmer und Estermann[5]), daß beim Entstehen von Quecksilberkristallen aus der Dampfphase bestimmte Flächen (Seitenflächen eines hexagonalen Prismas) viel schneller wachsen, als es

1) Vgl. J. Am. Chem. Soc. 49, 925 (1927).
2) Vgl. G. Bakker, Anm. 1 S. 243.
3) A. E. van Arkel u. M. C. van Bruggen, Z. Phys. 51, 520 (1928).
4) J. J. P. Valeton, Physik. Z. 21, 606 (1920).
5) M. Volmer u. I. Estermann, Z. Phys. 7, 13 (1921).

der diese Flächen treffenden Atomzahl entspricht. Zum Anwachsen dieser Flächen haben also offenbar nicht nur die auf sie selbst, sondern auch die auf die Basis treffenden Atome beigetragen; dementsprechend war die Basisfläche viel weniger stark gewachsen, als der auftreffenden Atomzahl entsprach. Hieraus ist zu schließen, daß die ankommenden Atome nicht direkt in den Gitterverband aufgenommen werden, sondern daß das Anwachsen unter Vermittelung der im vorigen Paragraphen bereits erwähnten Adsorptionsschicht stattfindet. Die auf die Kristallfläche auftreffenden Atome werden entweder direkt zurückgeworfen (Reflektion) oder durch das Kraftfeld der Oberfläche festgehalten (Adsorption). Die auf einer bestimmten Fläche adsorbierten Atome werden dabei ihre unregelmäßige Wärmebewegung in einer zweidimensionalen Fläche längs der Oberfläche fortsetzen, so daß sie entweder wieder verdampfen (was von der Temperatur abhängt) oder aber über den Flächenrand wandern und somit zum Anwachsen einer anderen Fläche beitragen; schließlich können sie auch ein zweites Atom treffen und so den Keim für die Anlage einer neuen Atomschicht auf der bereits vorhandenen Fläche bilden. Die Aussicht, auf eine andere Fläche mit stärkerer Anziehung zu kommen, ist für ein Atom um so größer, je kleiner die Fläche ist, von der das Atom adsorbiert ist. Tatsächlich verbreitern sich bei den Versuchen von Volmer und Estermann die Basisflächen sehr rasch, solange die Kristalle noch klein sind; praktisch gleiten dabei also alle Atome dem Rande zu und vergrößern die Seitenflächen des hexagonalen Prismas. Hat die Basisfläche durch das rasche Anwachsen der Seitenflächen eine bestimmte Ausdehnung erfahren (etwa 0,3 mm), so wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Basisflächen größer, die der Seitenflächen kleiner; denn da der Weg zum Rande der Basisfläche jetzt viel größer ist, findet weniger Abwanderung zu der Seitenfläche statt. Es bilden sich also zuerst sehr dünne Kristallscheibchen, die dann dicker werden.

Sieht man zunächst von dem Über-den-Rand-Wandern nach einer anderen Fläche hin ab, so wird die Geschwindigkeit, mit der eine Kristallfläche in vertikaler Richtung wächst, von der Geschwindigkeit abhängen, mit der sich der zweidimensionale Keim bildet. Spangenberg[1]) wies speziell für Koordinationsgitter mit Ionenbindung auf folgendes hin: Werden durch die senkrecht auf die Oberfläche wirkenden Kräfte Bruchstücke einer neuen Ionen-Lage gebildet, so werden diese rascher längs der Oberfläche weiter wachsen als senk-

1) K. Spangenberg, Z. Krist. 59, 403 (1924).

recht dazu, da die elektrostatischen Kräfte längs der Oberfläche viel stärker sind.

Auch Volmer und Weber[1]) sehen in der Bildungsgeschwindigkeit des ersten Keims den Hauptfaktor für die Wachstumsgröße einer Fläche; die Vollendung einer Ionenlage erfolgt, wie wir später sehen werden, rasch im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit der der Keim selbst gebildet wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche ist also eine typisch diskontinuierliche Erscheinung. Auf einer vollständig ausgebildeten Kristallfläche wird der erste zweidimensionale Keim nur schwierig gebildet; ist er aber erst einmal da, so wächst die Ionenlage schnell aus. Danach wird dann wieder ein Keim gebildet werden, usw.

Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten zweier Flächen hängt also von der Wahrscheinlichkeit der Keimbildung ab. Ist die Energie, die bei einer gegebenen Übersättigung über die normale Kristallisationswärme hinaus zur Keimbildung aufgewendet werden muß, für eine Kristallfläche W_1 und für eine andere W_2, so wird das Verhältnis der Geschwindigkeiten gleich

$$\frac{v_2}{v_1} \sim e^{-\frac{W_2-W_1}{kT}} \quad \text{sein.}$$

Brandes[2]) hat die Größen W für verschiedene Kristallflächen zu bestimmen versucht. Er behandelt das zweidimensionale Problem der Keimbildung analog dem dreidimensionalen der Bildung kleiner Flüssigkeitströpfchen. An die Stelle der Oberflächenspannung tritt dann die Randspannung ρ, die ganz ähnlich definiert ist wie die Oberflächenenergie (vgl. § 43):

$$\rho = -\frac{\varphi}{2l},$$

wo also φ die gegenseitige potentielle Energie zweier Hälften eines zweidimensionalen Gitters und l die Länge der Trennungslinie bedeuten. Ebenso wie die Oberflächenenergie (§ 43) können diese Randspannungen durch Summation der Coulomb'schen Anziehungen und Born'schen Abstoßungen berechnet werden. Für eine Rhombendodekaederfläche ist diese Randspannung viel kleiner als für eine Würfelfläche; daher wird ein Keim auf einer Rhombendodekaederfläche leichter gebildet werden; diese Fläche wird also schneller wachsen als eine Würfelfläche. Weiterhin würde aber aus dieser Berechnung folgen, daß die Oktaederfläche am

1) M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 (1925).
2) H. Brandes, Z. physik. Chem. 126, 196 (1927).

raschesten anwächst, was nicht der Fall ist. Dieser Ansatz befriedigt also noch nicht; erst Überlegungen von Kossel (S. 249ff.) scheinen weiterzuführen.

Wenn sich an einen Keim, wie ihn sich Brandes vorstellt, ein Ion anlagert, so wird durchaus noch nicht die ganze Kristallisationsenergie gewonnen. Dies ist vielmehr nur dann der Fall, wenn der Keim vergrößert werden kann, ohne daß der Umfang zunimmt. Ein solcher Fall ist in Fig. 55 wiedergegeben. Wird hier ein negatives Ion in A angelagert, so bleibt der Umfang unverändert.

Der durch Fig. 55 dargestellte Keim möge sich gemäß Fig. 56 auf einer (100)-Fläche von Kochsalz befinden; in dieser Figur geben

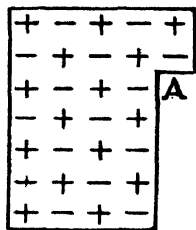
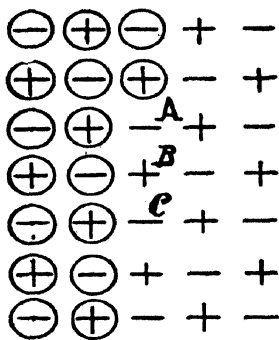



Fig. 55. Fig. 56.

die + und —-Zeichen die Ionen der letzten voll ausgebildeten Fläche wieder, die Kreise die darauf liegenden Ionen der zu bildenden Lage. Die nacheinander erfolgende Anlagerung von abwechselnd positiven und negativen Ionen in A, B, C usw. wird, wie man ohne weiteres sieht, jedesmal mit demselben Energiegewinn verbunden sein, da für eine hinreichend große Kristallfläche die Lage dieser Stellen identisch ist.

Werden auf diese Weise 2 N Ionen, d. h. also ein Grammolekül Salz angelagert (N = Loschmidt'sche Zahl), so haben wir an elektrostatischer Energie gerade die Gitterenergie U gewonnen; die Anlagerungsenergie Φ_0 pro Ion ist also $\Phi_0 = \frac{U}{2N}$. Die Wichtigkeit dieser „wiederholbaren Anlagerung" ist vor allem von Kossel[1]) betont worden.

1) W. Kossel in: Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928. 1. Vortrag.

Da sich bei einem Stoff wie Kochsalz die Hydratations- und Gitterenergie nahezu aufheben (vgl. § 35), so wird die durch die wiederholbare Anlagerung gewonnene Energie nahezu vollständig verbraucht, um das betreffende Ion zu dehydratisieren. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß das betreffende Ion nicht ganz dehydratisiert wird, denn die Ionen der Oberfläche binden Wassermoleküle. Da aber bei der Anlagerung auch die an das darunter liegende Ion, das vorher das Oberflächen-Ion vorstellte, gebundenen Wassermoleküle entfernt werden müssen, haben wir doch gerade die gesamte Hydratationsenergie eines Ions zu überwinden. Es ist auch leicht einzusehen, daß die Polarisation der Oberflächen-Ionen hier keine Rolle spielt[1]).

Für einen Kristall von Kochsalz-Typus ist die bei der wiederholbaren Anlagerung eines Ions gewonnene Energie Φ_0, die sich aus den anziehenden und abstoßenden Kräften[2]) in Analogie zu der Berechnung der Madelung-Zahl (vgl. S. 51) leicht berechnen läßt,

$$\Phi_0 = 0{,}8737 \frac{e^2}{r},$$

wenn r der kürzeste Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen ist. Der Energiegewinn bei der Anlagerung eines Ions an eine völlig unverletzte (100)-Fläche (Würfelfläche) ist viel kleiner, nämlich:

$$\Phi'''_{100} = 0{,}0662 \frac{e^2}{r}$$ [3]).

Diese Energie wird durch Anlagerung eines Ions in A (Fig. 57 S. 250) gewonnen; in seitlicher Richtung hat das Ion dann keinen Nachbarn in derselben Fläche. Ein über A angelagertes negatives Ion würde also nur von dem positiven Ion A angezogen, dagegen von 4 benachbarten negativen Ionen abgestoßen; man versteht, daß die insgesamt gewonnene Energie nicht sehr groß sein kann.

Bei der Anlagerung eines Ions in B, also in Verlängerung einer Ionenreihe auf der Unterlage, ist der gewonnene Energiebetrag viel größer, nämlich:

$$\Phi'''_{100} + \Phi'_{100} = (0{,}0662 + 0{,}6931) \frac{e^2}{r}.$$

1) I. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 259 (1928). Eigentlich stimmt dies nur dann, wenn Hydratationsarbeit und Polarisierbarkeit der positiven und negativen Ionen gleich sind. Völlig gerechtfertigt ist die Vernachlässigung von Hydratationsarbeit und Polarisation bei der wiederholbaren Anlagerung von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen nacheinander.

2) Es sind im folgenden nur die Coulomb'schen Kräfte berücksichtigt.

3) Wir halten uns hier an die Angaben von Kossel, vgl. Anm. 1 S. 248.

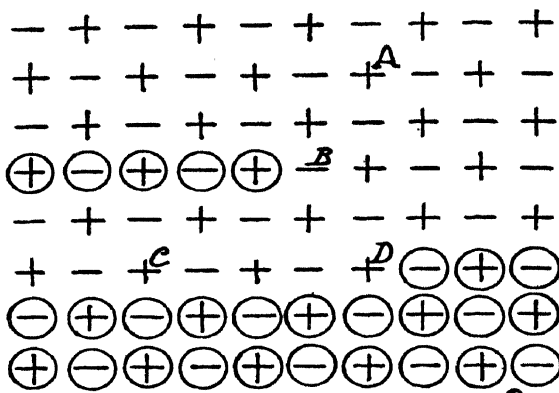



Fig. 57.

Die bei der Anlagerung in C gewonnene Energie beträgt:

$$\Phi'''_{100} + \Phi''_{100} = (0{,}0662 + 0{,}1144)\,\frac{e^2}{r}.$$

In D treffen die Wirkungen von B und C zusammen; die gewonnene Energie ist:

$$\Phi'''_{100} + \Phi''_{100} + \Phi'_{100} = (0{,}0662 + 0{,}1144 + 0{,}6931)\,\frac{e^2}{r} = 0{,}8737\,\frac{e^2}{r}$$
$$= \Phi_0 = U/2N.$$

Die Hydratationsenergie ist, wie bereits betont, ungefähr ebenso groß wie Φ_0; bei der Anlagerung in A, B oder C reicht also die Energie nicht aus, um die Hydratationsenergie zu überwinden. Zwar müssen die Ionen in diesen drei Stellen im Gegensatz zu D nicht ganz enthydratisiert werden, so daß die Verhältnisse für A, B und C in Wahrheit etwas günstiger werden; aber trotzdem ist immer noch ein ziemlich großer Energiebetrag (aufzuwendende Hydratationsenergie minus gewonnener Anlagerungsarbeit) notwendig, um die Anlagerung zustande zu bringen; am größten ist der aufzuwendende Energiebetrag für die Anlagerung eines ersten Ions auf einer unverletzten Fläche (bei A); eine derartige erste Anlagerung wird also nur sehr selten erfolgen. Hat diese Anlagerung aber einmal stattgefunden, so lagert sich ein entgegengesetzt geladenes Ion leicht an das erste an; denn wir haben jetzt eine erheblich größere Anlagerungsarbeit $(1 + 0{,}0662)\,\frac{e^2}{r}$ und brauchen ja die Hydratationsarbeit nur teilweise zu überwinden.

Die Anlagerung des dritten Ions erfolgt wieder etwas weniger leicht, weil jetzt die Abstoßung des gleichen Ions, das sich schon in der soeben angefangenen Reihe befindet, dazukommt; sie tritt aber immerhin bequemer ein als die des ersten Ions; sobald also erst einmal ein Ion angelagert ist, bildet ein zweidimensionaler Keim sich verhältnismäßig leicht.

Lagert sich ein Ion nicht mitten auf einer (100)-Fläche, sondern an ihrem Rande an, so ist der gewonnene Energiebetrag etwas größer, nämlich $0{,}0903 \frac{e^2}{r}$; dabei ist wieder nur das Coulomb'sche Glied berücksichtigt. Daraus darf man aber noch nicht ohne weiteres schließen, daß eine Kristallfläche immer vom Rande aus wachsen müsse; denn die Zahl der möglichen Stellen ist ja in der Mitte viel größer, was natürlich die Anlagerung wieder begünstigen und den kleinen Energieunterschied gegenüber dem Rand nahezu ausgleichen wird. Viele experimentelle Daten weisen nun aber tatsächlich auf ein Anwachsen vom Rande aus hin; man wird daher wohl annehmen müssen, daß die Ionen sich über die Oberfläche hin bewegen und die Stellen des größten Energiegewinnes aufsuchen (vgl. dazu S. 246 u. 255). Auch für das zweidimensionale Auswachsen dürfte dies gelten.

Für die Rhombendodekaederfläche (110) sind die entsprechenden Energiebeträge anders als für die Würfelfläche (vgl. Fig. 58b und d, S. 252 u. 253). Es ist hier:

$$\Phi'''_{110} = 0{,}2082 \frac{e^2}{r}$$

$$\Phi''_{110} = -0{,}0275 \frac{e^2}{r}$$

$$\Phi'_{110} = 0{,}6931 \frac{e^2}{r},$$

wobei Φ''' sich wieder auf die Anlagerung auf eine freie Fläche bezieht, Φ'' auf die Anlagerung seitlich neben eine bereits vorhandene Reihe (entsprechend C in Fig. 57, S. 250). Das Ion kommt in dem zweiten Falle auf den Abstand $r\sqrt{2}$ an ein gleich geladenes Ion heran (Fig. 58d); Φ''_{110} ist daher negativ. Φ' schließlich bezieht sich auf die Anlagerung in der Verlängerung einer Ionenreihe wechselnder Ladung im Abstande r. Φ'_{100} ist also gleich Φ'_{110}.

Die Orte, in denen alle drei Anlagerungsarten vereinigt sind, stellen wieder die Stellen der „wiederholbaren Anlagerung“ dar; der

entsprechende Energiebetrag ist wieder:

$$\Phi_0 = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0{,}8737 \frac{e^2}{r} \cdot$$

Da nun $\Phi'''_{110} > \Phi'''_{100}$ ist, wird die mittlere „Adsorptionszeit“ [1]) eines einzelnen Ions auf einer Würfelfläche viel kleiner sein als auf einer Rhombendodekaederfläche. Dadurch ist für diese die Aussicht für die Anlagerung eines zweiten Ions an das bereits vorhandene größer; die Rhombendodekaederfläche wird also rascher wachsen als die Würfelfläche.

Während die Bildung einer Ionenreihe (Fig. 58a) auf einer Würfelfläche weniger leicht stattfindet, als auf einer Rhombendodekaederfläche (Fig. 58b), da:

$$\Phi'''_{110} > \Phi'''_{100} \quad \text{und} \quad \Phi'''_{110} + \Phi'_{110} > \Phi'''_{100} + \Phi'_{100} \quad \text{ist,}$$

+ − ⊕ − +
+ ⊖ +
+ − ⊕ − +
− + ⊖ + −
+ − ⊕ − +

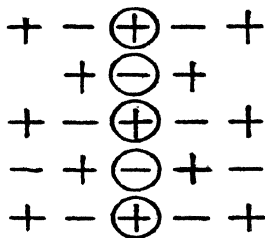



Fig. 58a.

+ +○+ +
− −○− −
+ +○+ +
− −○− −
+ +○+ +

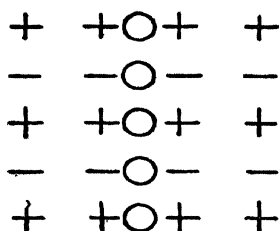



Fig. 58b.

1) Unter Adsorptionszeit versteht man die Zeit, innerhalb deren sich ein Ion (oder Atom) in der Adsorptionsschicht (Adsorptionsraum) befindet. In der bekannten Adsorptionstheorie von I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1928), spielt diese Zeit eine große Rolle. Bei experimentellen Bestimmungen der Adsorptionszeit durch das Auftreffen von Cadmium-Ionen auf Glasoberflächen werden von G. Holst u. P. Clausing, Kon. Ak. v. Wet., Amsterdam **34**, 1137 (1925); Physika **6**, 48 (1926); P. Clausing, Handelingen 21. Ned. Nat. Gen. Cong. 113 (1927); Physika **8**, 289 (1928); Diss. Leiden (1928), Werte von ungefähr 10^{-5} sec. gefunden, vgl. dazu auch G. Veszi, Z. physikal. Chem. B. **11**, 211 (1930); ähnliche Werte folgen auch aus Langmuir's Adsorptionsversuchen. In diesen Arbeiten wird von „Haftzeit“ oder Verweilzeit gesprochen. P. Clausing schlug später den Namen „Adsorptionszeit“ vor. Nach J. Frenkel, Z. Physik **26**, 117 (1924) ist der Zusammenhang zwischen der Adsorptionszeit und der Energie u, die nötig ist, um das Atom (Ion) aus dem adsorbierten Zustande zu befreien, durch $\tau = \tau_0\, e^{\frac{u}{kT}}$ gegeben, worin τ_0 die Dauer einer Atom- bzw. Ionenschwingung senkrecht zur Wand bedeutet.

geht die Anlagerung eines Ions neben einer Reihe, d. h. die Bildung einer zweiten Ionenreihe neben der ersten, bei der Würfelfläche (Fig. 58c) leichter als bei der Rhombendodekaederfläche (Fig. 58d), denn:

$$\Phi'''_{110} + \Phi''_{110} < \Phi'''_{100} + \Phi''_{100}.$$

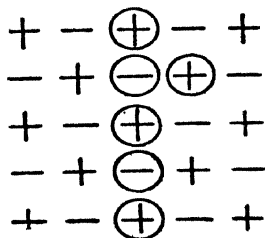
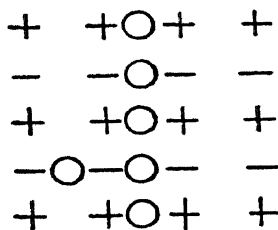



Fig. 58c. Fig. 58d.

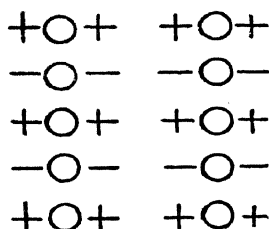



Fig. 58e.

Bei der Rhombendodekaederfläche wird daher häufiger eine zweite Ionenreihe gebildet werden, die sich von der ersten im Abstande $2r\sqrt{2}$ befindet (Fig. 58e).

Eine eindimensionale Reihe wird also an die Rhombendodekaederfläche rascher anwachsen als an die Würfelfläche; aber ein normaler zweidimensionaler Keim wird sich schwerer bilden, d. h. das Flächenwachstum wird nicht regelmäßig sein[1]).

Wenn sich auf einer Rhombendodekaederfläche aber schließlich doch einmal zwei Ionenreihen nebeneinander angelagert haben, so wird sich eine weitere Reihe leichter auf die zwei vorhandenen auf-

1) I. Stranski, vgl. Anm. 1 S. 249.

lagern als daneben. Ehe also die wachsende Ionenfläche vollendet ist, wird bereits eine zweite angefangen werden (vgl. Fig. 59). Die + und

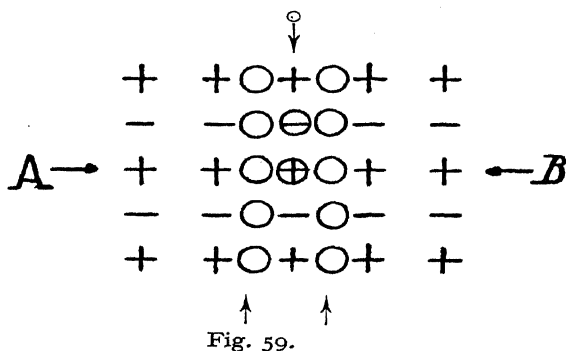
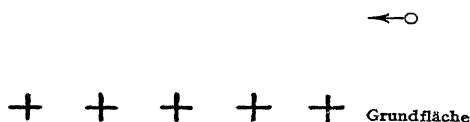
Fig. 59.

—-Zeichen stellen wieder die Grundfläche dar, die mit ↑ bezeichneten Kreise bedeuten die nächst höhere und die auf der mit ↓ bezeichneten Reihe liegenden Kreise die übernächste Schicht. Fig. 60

Fig. 60.

gibt zur besseren Übersicht noch einen Durchschnitt von A B senkrecht zu der (110)-Fläche.

Die Rhombendodekaederfläche wird also nicht glatt aufwachsen, sondern streifig; jede der erhabenen Kanten entspricht einer Würfelkante[1]). Eine „streifige" Struktur der Rhombendodekaederfläche wurde beim Anwachsen an Steinsalzkugeln auch tatsächlich von Schnorr[2]) und Neuhaus[3]) gefunden.

Daß die Rhombendodekaederfläche — wie die Theorie verlangt — rascher wächst als die Würfelfläche, wurde wiederholt festgestellt. So findet Neuhaus bei einem bestimmten Versuch bei einer konstanten

1) W. Kossel, vgl. Anm. 1 S. 428.
2) W. Schnorr, Z. Krist. 68, 1 (1928).
3) A. Neuhaus, Z. Krist. 68, 15 (1928).

Übersättigung für die Dicke der Schichten, die sich auf den einzelnen Flächen absetzen:

(110)	(210)	(111)	(100) Fläche
98,6	43,4	32,9	0 μ pro Tag.

Aus Steinsalzkugeln bilden sich zunächst Körper mit allen vier Flächen; bei fortschreitendem Anwachsen verschwindet zuerst die (110)-Fläche, danach die (210)-Fläche und schließlich die (111)-Fläche, so daß am Ende reine Würfel entstehen; diese Reihenfolge wurde bereits durch Artemjew[1]) gefunden.

Wir wollen schließlich noch auf einen Punkt hinweisen, der ebenfalls von Kossel[2]) betont worden ist.

Wenn eine Würfel- und eine Rhombendodekaederfläche aneinander grenzen (vgl. Fig. 61), so wird ein Ion, das auf der Würfelfläche ad-

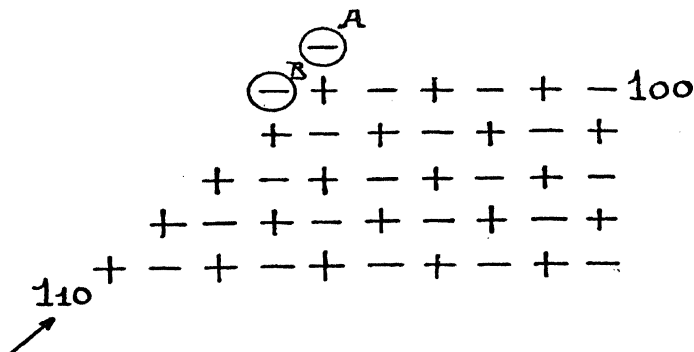



Fig. 61.

sorbiert wurde und dann zum Rande (A) gewandert ist, nach (B) gezogen werden. Das Ion gleitet also über den Rand und bildet einen Keim für das Wachsen der Rhombendodekaederfläche. Kossel gibt damit also für den Fall des Ionen-Gitters eine Erklärung für die vor allem von Volmer und Estermann[3]) beobachtete Erscheinung; allerdings handelte es sich dort um ein Metall.

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Würfelfläche, die an eine Rhombendodekaederfläche (oder eine andere Fläche) grenzt, wird

1) D. N. Artemjew, Z. Krist. 48, 425 (1911).
2) W. Kossel, vgl. Anm. 1 S. 428.
3) Vgl. Anm. 5 S. 245.

also kleiner sein, als die einer wieder von Würfelflächen begrenzten Würfelfläche.

In Übereinstimmung hiermit fand Neuhaus, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelflächen praktisch Null ist, wenn gleichzeitig (110)-, (210)- und (111)-Flächen am Kristall vorkommen (Fall A); sie erreicht aber eine meßbare Geschwindigkeit, wenn unter den völlig gleichen Umständen ein Kristall mit nur (111)- und (100)-Flächen untersucht wird (B); noch größer wird sie, wenn ein reiner Würfel benutzt wird (C). So fand er bei einem bestimmten Versuch

	(110)	(210)	(111)	(100)	Fläche
A.	335	188	91,8	0	μ pro Tag
B.			113	5,6	„
C.				6,7	„ .

§ 46. Adsorption fremder Ionen.

Beim Kristallwachstum müssen wir nach dem in § 45 Gesagten eine Ionen-Adsorption durch die Kristalloberfläche annehmen. Diese Adsorption kommt durch die elektrostatische Anziehung der Ionen der Kristalloberfläche auf die die Kristallfläche treffenden gelösten Ionen zustande. Beim Kristallwachstum sind die Ionen, die adsorbiert werden, und die, aus denen der Kristall besteht, identisch.

Auf einer Kristallfläche werden aber auch fremde Ionen adsorbiert werden können. Nun werden im allgemeinen die in der Lösung vorhandenen positiven und negativen Ionen nicht mit derselben Kraft angezogen werden. Dies hat zur Folge, daß die Kristalloberfläche gegenüber der Flüssigkeit positiv oder negativ aufgeladen wird, je nachdem, ob mehr positive oder mehr negative Ionen adsorbiert werden. Natürlich werden sich in der Flüssigkeit gegenüber einer beispielsweise negativ geladenen Wand mehr positive als negative Ionen befinden, so daß eine elektrische Doppelschicht entsteht. Läßt man die Flüssigkeit über die Wand fließen, so werden diese positiven Ladungen mitgenommen, und es entsteht zwischen zwei passend angebrachten Elektroden ein Potentialunterschied (Strömungspotential); auch umgekehrt hat natürlich das Anlegen eines Potentialunterschiedes ein Strömen der Flüssigkeit (Elektroendosmose) zur Folge. Haben wir es nicht mit großen, festen Wänden zu tun, sondern mit sehr kleinen Teilchen, wie bei kolloidalen Lösungen, so geben deren Oberflächen gleichfalls durch selektive Adsorption eine elektrische Doppelschicht mit der Flüssigkeit; beim Anlegen eines Potentialunterschiedes werden sich also die Teilchen ebenfalls bewegen. Es wandert dann die Flüssigkeit, in der

sich überzählige positive Ionen befinden, zur Kathode, die Teilchen mit dem Überschuß an negativen adsorbierten Ionen zur Anode (Kataphorese). Auf die Adsorptionserscheinungen bei kolloidalen Lösungen werden wir später noch näher eingehen; vorerst sei noch das Kristallwachstum auf einer fremden Unterlage behandelt.

Wir sagten auf S. 181, daß $NaNO_3$ und Calcit ($CaCO_3$) gleiche Kristallstruktur besitzen. Bringt man nun Calcit in eine Lösung von Natriumnitrat, so werden von den Calcium-Ionen der Oberfläche Nitrat-Ionen adsorbiert werden, während sich an die CO_3-Ionen Natrium-Ionen anlagern. Auch in einer nicht gesättigten Natriumnitratlösung findet diese spezifische Adsorption statt, denn die Na^+- und NO_3^--Ionen werden ja auf der Oberfläche nicht nur in der gleichen Weise und mit fast demselben Abstande angeordnet wie in einem $NaNO_3$-Kristall, die Ionen der Unterlage sind ja außerdem noch doppelt geladen, so daß die Na^+- und NO_3^--Ionen besonders stark angezogen werden. Natürlich werden wir auch hier zu erwarten haben, daß die Anlagerung am Rande beginnt, um dann mit großer Geschwindigkeit über die ganze Kristallfläche überzugreifen. Tatsächlich fand Marc[1]), daß Natriumnitrat durch Calcit sehr stark adsorbiert wird, Kaliumnitrat aber so gut wie gar nicht. Kaliumnitrat hat nun aber die gleiche Kristallstruktur wie der Aragonit, die andere Form des Calciumkarbonates. Das mit dem Aragonit isomorphe Bariumkarbonat adsorbiert tatsächlich Kaliumnitrat viel stärker als Natriumnitrat.

Daß eine mit doppelt geladenen Ionen A^{2+} und B^{2-} besetzte Kristallfläche A^+- und B^--Ionen viel stärker bindet als eine mit einfach geladenen Ionen besetzte Fläche (Fig. 62), gilt, wie Stranski[2]) bemerkt

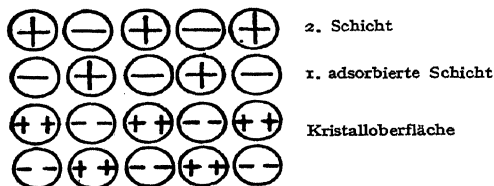



Fig. 62.

hat, aber nur für die erste Schicht; die zweite wird dagegen von der mit doppelt geladenen Ionen besetzten Fläche weniger stark angezogen.

1) R. Marc, Z. physik. Chem. 75, 910 (1911); 81, 641 (1913).
2) I. N. Stranski, Z. physik. Chem. A 142, 453 (1929).

Von der eigentlichen Kristalloberfläche wird ein Ion der zweiten Lage so gut wie gar nicht mehr angezogen, da die Summation über die Wirkungen aller Ionen der Oberfläche nur dann einen von Null verschiedenen Wert liefert, wenn man von einem Punkte ausgeht, der nicht mehr als einen Ionenabstand von der Oberfläche entfernt ist[1]). Die zweite adsorbierte Schicht ist also nur durch die Kräfte gebunden, die von der ersten Schicht ausgehen. Da die Ionen dieser ersten Lage durch die Wirkung der doppelt geladenen Ionen der Unterlage sehr stark polarisiert sind, sind die Kraftwirkungen der ersten Schicht auf die zweite kleiner als die an einer Oberfläche des Stoffes A^+B^-. Hieraus folgt, daß der Kristall A^+B^- auf der Unterlage $A^{2+}B^{2-}$ nicht schon bei einer äußerst geringen Übersättigung weiter wächst, wie er es auf einer Kristalloberfläche A^+B^- täte. Eine nur wenig übersättigte Lösung von $NaNO_3$ ist also selbst in Gegenwart von $CaCO_3$ (Calcit) durchaus haltbar. Es wird zwar eine erste Schicht von $NaNO_3$ adsorbiert, das Natriumnitrat kristallisiert aber nicht aus. Immerhin erfolgt die Kristallisation auf einer Calcitunterlage leichter als bei spontaner Keimbildung. So konnten Volmer und Weber[2]) eine bei 80^0 gesättigte Natriumnitratlösung in Gegenwart einer Rhomboederspaltfläche des Calcits bis zu $72{,}2^0$ abkühlen, ohne daß Kristallisation eintrat; eine Lösung ohne Kalkspatkeim kann aber ohne Kristallisation bis auf 20^0 abgekühlt werden. Stranski und Kuleliew[3]) benutzten als Keim außer Calcit auch Siderit- ($FeCO_3$), bzw. Rhodochrositkristalle ($MnCO_3$). Bei Anwesenheit dieser beiden Unterlagen kann die Lösung noch weiter abgekühlt werden als bei Gegenwart von Calcit; so kristallisierte eine bei $60{,}5^0$ gesättigte $NaNO_3$-Lösung über $CaCO_3$ bei $57{,}5^0$, über $FeCO_3$ bei $50{,}4^0$ aus.

Es ist beachtlich, daß in allen diesen Fällen die Kristallabscheidung zuerst an den Ecken, dann an den Seitenkanten und erst zuletzt mitten auf den Spaltflächen erfolgt; dies stimmt mit dem in § 45 Gesagten überein. Ferner sind die abgeschiedenen Natriumnitratkristalle parallel der Unterlage orientiert.

Wählt man zur Unterlage für die Kristallisation einen isomorphen Kristall, der dieselbe Ionen-Ladung wie die Ionen in der Lösung besitzt, so ist meist keine merkbare Übersättigung möglich; so kristallisieren verschiedene Alaune ganz leicht schichtweise übereinander. In diesen Fällen ist aber auch Mischkristallbildung möglich (vgl.

1) Vgl. u. a. O. Blüh u. N. Stark, Z. Physik **43**, 575 (1927); E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, S. 126; J. H. de Boer, Physika **8**, 147 (1928) u. W. Kossel, vgl. Anm. 1 S. 248.

2) M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. **119**, 294 (1926).

3) I. N. Stranski u. K. Kuleliew, Z. physik. Chem. A **142**, 467 (1929).

§ 27). Bei Salzen mit verschieden geladenen Ionen, z. B. $A^{2+}B^{2-}$ und $C^{+}D^{-}$, läßt sich dagegen ein Mischkristall mit vollkommen willkürlicher Verteilung der Ionen nur schwer vorstellen, selbst dann, wenn Kristallstruktur und Ionenabstand völlig gleich sind. Wohl aber ist natürlich schichtweise Kristallisation möglich. Vielleicht gehören die von Grimm und Wagner[1]) gefundenen „Mischkristalle" von $BaSO_4$ und $KMnO_4$ einem solchen Typus an.

Auch Unterlagen, die nicht denselben Bau besitzen wie der auf ihnen zu züchtende Kristall, können als Keim dienen. So kristallisiert Natriumnitrat auch auf Schwerspat oder Gips leichter als bei spontaner Keimbildung. Doch sind mit derartigen Unterlagen größere Übersättigungen möglich als bei gleichem Kristallbau. Zuweilen beobachtet man auf derartigen fremden Unterlagen auch eine gerichtete Kristallisation; ja es kommt sogar vor, daß die Unterlage abnormen Kristallbau[2]) bedingt.

§ 47. Kolloide.

Wir können hier natürlich keine erschöpfende Behandlung der kolloidchemischen Erscheinungen geben, setzen vielmehr eine gewisse Kenntnis der Kolloidchemie voraus. Wir behandeln nur diejenigen Fragen, bei denen die Adsorption eine besonders wichtige Rolle spielt.

Bringt man einen unlöslichen Kristall AB in eine Lösung eines Stoffes CB, die mit dem unlöslichen Kristall ein gemeinsames Ion (B^-) besitzt, so werden auf der Oberfläche von AB überschüssige B^--Ionen adsorbiert werden; hierdurch wird die Oberfläche gegen die Flüssigkeit negativ aufgeladen. Das dem Kristall fremde Ion C^+ wird im allgemeinen in viel geringerem Maße adsorbiert werden. Man kann dies folgendermaßen leicht einsehen. Bei der Adsorption müssen ja die elektrostatischen Kräfte einen Teil der Hydratationsenergie überwinden; es handelt sich also um das Umgekehrte wie beim Lösungsvorgang. Nun ist das Salz AB unlöslich, d. h. die Hydratationskräfte sind hier nicht imstande, die elektrostatische Bindung zwischen A^+ und B^- zu überwinden. Das Salz C^+B^- ist hingegen löslich, d. h. die Hydratationskräfte können die elektrostatische Bindung überwinden. Die bei der Adsorption eines B^--Ions an ein A^+-Ion der Oberfläche von AB frei werdende Energie wird also die Hydratation leicht über-

---

1) H. G. Grimm u. G. Wagner, Z. physik. Chem. **132**, 147 (1928); W. Geilmann u. E. Wünnenberg, Z. anorg. u. allgem. Chemie **159**, 271 (1927); vgl. auch I. N. Stranski, Z. physik. Chem. **142**, 462 (1929) und die dort zitierte Literatur.

2) Vgl. M. Volmer u. A. Weber, Anm. 2 S. 258.

winden können, während die elektrostatische Anziehung durch ein B^--Ion der Oberfläche für die Adsorption eines C^+-Ions nicht ausreicht.

Diesem Gedankengang entspricht eine von Paneth aufgestellte und von Fajans und von Beckerath[1]) näher formulierte Regel, die besagt, daß ein Ion dann von einem Gitter gut adsorbiert wird, wenn dieses Ion mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel eine schwer lösliche Verbindung bildet. So wird das Radium-Ion aus Radiumchlorid-Lösungen sehr spezifisch durch $BaSO_4$ adsorbiert[2]).

Diese Erscheinungen spielen besonders in der Kolloidchemie eine wesentliche Rolle. Fügt man einer Silbernitratlösung einen Überschuß von Kaliumjodid zu, so entstehen kleine Silberjodid-Kriställchen, auf deren Oberfläche Jod-Ionen adsorbiert werden, so daß die Kriställchen negativ geladen sind und sich gegenseitig abstoßen; hierdurch vereinigen sie sich nicht zu größeren Kristallen, sondern sie bleiben durch die Brown'sche Bewegung in der Flüssigkeit schweben; man hat ein negativ geladenes Silberjodid-Sol erhalten.

Dagegen erhält man ein positiv geladenes Silberjodid-Sol, wenn man beim Mischen der Lösungen einen Überschuß von Silbernitrat benutzt. Durch das Silberjodid werden dann Silber-Ionen adsorbiert.

Die Anzahl adsorbierter Ionen ist — bis zu einem bestimmten Grenzwert — natürlich um so größer, je größer der angewandte Überschuß ist. Ist die adsorbierte Menge klein, so werden die Teilchen noch zusammentreten können, das Sol kann ausflocken. Fügt man also ungefähr äquivalente Mengen Silbernitrat und Kaliumjodid zusammen, so fällt Silberjodid aus; ist eine der Lösungen im Überschuß, so erhält man ein Sol, und zwar ein negatives, wenn KJ, ein positives, wenn $AgNO_3$ im Überschusse vorhanden ist. Dies ist bereits von Lottermoser[3]) festgestellt worden.

Dieselben Erscheinungen finden wir beim Silberbromid. Durch einen Überschuß von Kaliumbromid negativ geladenes Silberbromid ist nach Fajans und von Beckerath schematisch in Fig. 63 wiedergegeben, positiv geladenes durch Fig. 64. In der Flüssigkeit wird gegenüber den negativ geladenen Teilchen (vgl. Fig. 63) ein Überschuß an Kalium-Ionen gefunden werden, der dann zusammen mit den adsorbierten Brom-Ionen die Helmholtz'sche Doppelschicht

1) K. Fajans u. K. von Beckerath, Z. physik. Chem. 97, 478 (1921).

2) F. Paneth u. K. Horowitz, Z. physik. Chem. 89, 513 (1915).

3) Vgl. u. a. A. Lottermoser u. A. Rothe, Z. physik. Chem. 62, 359 (1908), ferner auch H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. S. 508 u. f., Leipzig 1923.

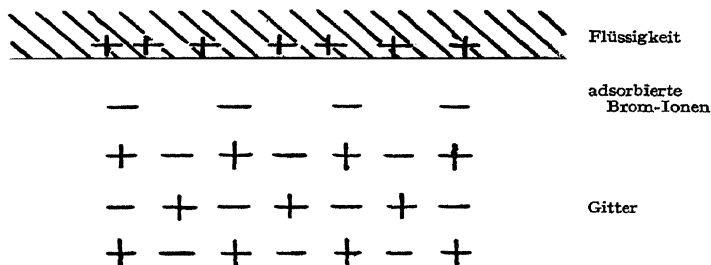



Fig. 63.

bildet. Diese wird in Fig. 64 durch die gelösten Nitrat-Ionen und die adsorbierten Silber-Ionen gebildet[1]).

In ähnlicher Weise kann man die negative Ladung eines Arsentrisulfid-Sols verstehen, das mittels eines Überschusses von Schwefelwasserstoff hergestellt ist; von den überschüssigen Schwefel-Ionen

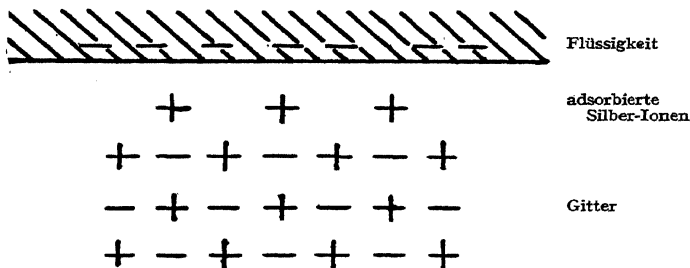



Fig. 64.

ist ein Teil adsorbiert. Aluminiumhydroxyd-Sol, das man durch Hydrolyse eines Aluminiumsalzes erhält, ist wegen des Überschusses an Aluminium-Ionen positiv.

Die Stabilität sehr vieler anorganischer Kolloide kann durch derartige Adsorptionen erklärt werden[2]).

Die stabilisierende Wirkung braucht aber nicht notwendig durch Adsorption von solchen Ionen bewirkt zu werden, die auch als Gitterbestandteil der kolloiden Teilchen selbst vorkommen. Auch andere

1) Vgl. J. Mukherjee, Trans. Far. Soc. 16, A 103 (1921).

2) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. Leipzig 1923; 4. Aufl. 1930; H. R. Kruyt, Colloids 1927; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig, 2. Aufl. 1918; I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 1. Aufl. Berlin 1927. 7. Kap.

Ionen, die mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Kolloidteilchens schwer lösliche Verbindungen geben, werden verhältnismäßig leicht adsorbiert und führen so zur Bildung stabiler Sole. So fanden Kruyt und van der Willigen[1]), daß ein stabiles Silberjodid-Sol nicht nur durch Adsorption von Jod-Ionen, sondern auch von Brom-, Chlor-, Cyan- und Rhodan-Ionen gebildet werden kann.

Nun kann ein bei Gegenwart von viel Kaliumjodid erhaltenes negatives Silberjodid-Sol selbst noch wieder positive Ionen eines dritten Salzes adsorbieren. Fajans und von Beckerath fügten einem negativen AgJ-Sol sehr wenig (10^{-13} gr/L) des radioaktiven Bleiisotopen Th-B zu. Es zeigte sich, daß das Th-B in der Tat adsorbiert wird, und zwar um so mehr, je stärker die AgJ-Teilchen mit Jod-Ionen beladen waren, d. h. mit wachsendem Überschusse von Kaliumjodid. Das positive Silberjodid-Sol adsorbierte überhaupt kein Th-B.[2])

Die Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen durch die geladenen kolloidalen Teilchen spielt bei der Ausflockung eine große Rolle. Ein bereits negativ geladenes Silberjodid-Sol adsorbiert nach Kruyt und van der Willigen in einer KCl-Lösung hauptsächlich Chlor-Ionen, d. h. weitere negative Ionen (vgl. auch S. 264); dadurch wird die Stabilität erhöht. Bringt man das Sol hingegen in eine KNO_3-Lösung, so liegt zur Adsorption von NO_3^--Ionen durch die noch freien Ag^+-Ionen der ursprünglichen Oberfläche keine Veranlassung vor; denn $AgNO_3$ ist leicht löslich. Es werden daher im wesentlichen durch die auf der Oberfläche adsorbierten J^--Ionen Kalium-Ionen adsorbiert; dadurch nimmt die Ladung der kolloidalen Teilchen ab, das AgJ flockt aus.

Die Elektrolytmenge, die zur Ausflockung eines bestimmten Sols nötig ist, hängt eng damit zusammen, wieviel von dem entgegengesetzt geladenen Ion adsorbiert wird. Um ein negativ geladenes Sol auszuflocken, sind viel geringere Mengen eines Elektrolyten mit doppelt geladenem Kation nötig als von einem entsprechenden Salz mit einfach geladenem Kation; von einem dreifach positiven Ion sind noch geringere Mengen ausreichend usw. Um ein bestimmtes, negativ geladenes

1) H. R. Kruyt u. P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. **139**, 53 (1928).

2) Die Verwendung von radioaktiven Indikatoren zum Studium von Fällungs- und Adsorptionserscheinungen ist in den letzten Jahren von O. Hahn sehr erweitert worden; vgl. z. B. die Zusammenfassung, Z. angew. Chem. **43**, 871 (1930).

As_2S_3-Sol auszuflocken, sind folgende Elektrolytmengen in Millimol pro Liter nötig[1]).

NaCl	51
$MgCl_2$	0,72
$AlCl_3$	0,093.

Für das Ausflocken eines bestimmten positiv geladenen Al_2O_3-Sols sind in Millimol pro Liter nötig:

KCl	46
K_2SO_4	0,30
$K_3Fe(CN)_6$	0,080.

Werden die Kationen besonders stark adsorbiert — z. B. dadurch, daß sie sehr stark polarisierbar sind, so daß also infolge der einseitigen Polarisation die Bindung zwischen adsorbiertem Ion und Oberfläche sehr verstärkt ist —, so reichen noch kleinere Elektrolytmengen aus, um das Sol auszuflocken. Die Ionen vieler „Schwermetalle" — etwa von Elementen der Nebenreihen, die wegen ihrer großen Polarisierbarkeit und ihrer stark polarisierenden Wirkung (vgl. § 23 und 38) meist unlösliche Salze geben — führen schon in viel geringeren Mengen zur Ausflockung, als die gleichgeladenen Ionen mit Edelgasstruktur. Zur Ausflockung eines bestimmten HgS-Sols waren in Millimol pro Liter nötig[2]):

NaCl	13	$SrCl_2$	0,88
KCl	10	$BaBr_2$	0,68
$AgNO_3$	0,44	$HgCl_2$	0,11
$TlNO_3$	0,14	$CuSO_4$	0,047.

Organische Ionen sind im allgemeinen stark polarisierbar; organische Kationen werden also sehr leicht negative, organische Anionen positive Sole ausflocken. Zum Ausflocken des obengenannten As_2S_3-Sols sind an Stelle von 51 Millimol NaCl pro Liter nur 2,5 Millimol Anilinchlorid erforderlich. Ein Al_2O_3-Sol, das von 80 Millimol KCl pro Liter ausgeflockt wird, braucht nur 13 Millimol Kaliumbenzoat und 8 Millimol Kaliumsalizylat.

Auch organische Farbstoffe werden wegen ihrer großen Polarisierbarkeit besonders gut adsorbiert. K. Fajans[3]) konnte auf diesem Um-

1) Diese und die folgenden Ausflockungswerte sind H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. Leipzig 1923 entnommen.

2) H. Freundlich u. E. Schucht, Z. physik. Chem. 85, 641 (1913).

3) K. Fajans u. O. Hassel, Z. Elektrochem. 29, 495 (1923).

stande ein neuartiges Titrationsverfahren begründen, das ziemlich weitgehender Anwendung fähig zu sein scheint.

Ionen mit permanenten Dipolen werden stark adsorbiert werden und infolgedessen auch entgegengesetzt geladene Sole besonders gut ausflocken. Insbesondere gilt dies für die H_3O^+- und OH^--Ionen. Ein negatives As_2S_3-Sol, das von 58 Millimol LiCl ausgeflockt wurde, brauchte nur 31 Millimol HCl und 30 Milliäquivalent H_2SO_4. Ein positives Fe_2O_3-Sol bedurfte zur Ausflockung 14 Milliäquivalent $Ba(NO_3)_2$, aber nur 0,42 Milliäquivalent $Ba(OH)_2$.

Da bei der Adsorption ein Teil der Hydratationsenergie überwunden werden muß, werden zur Ausflockung eines bestimmten Sols — gleiche Ladung vorausgesetzt — von stark hydratisierten Ionen etwas größere Mengen notwendig sein als von weniger stark hydratisierten. So müssen immer mehr Lithium- als Natrium-Ionen zugefügt werden. Ganz allgemein gilt die Reihenfolge

$$\mathrm{Li} > \mathrm{Na} > \mathrm{K} > \mathrm{Rb} > \mathrm{Cs};$$

denn bei zunehmendem Ionenradius nimmt die Hydratationsenergie rascher ab als die Adsorptionsenergie.

Bei den meisten Solen ist die Oberfläche nur teilweise mit stabilisierenden Ionen bedeckt. So fanden Fajans und Frankenburger[1]), daß in einer bei einem Silbernitrat-Überschuß ($1,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) hergestellten kolloidalen Silberbromidlösung jedes vierte bis zehnte Brom-Ion der Oberfläche mit einem Silber-Ion bedeckt war.

Hierdurch ist es möglich, daß — wie bereits S. 262 bemerkt — die Zugabe von KCl kein Ausflocken, sondern Stabilisierung hervorruft, weil nämlich infolge der Polarisation des Chlor-Ions durch das Silber-Ion — Silberchlorid ist ja unlöslich! — die Adsorption der Chlor-Ionen noch über die der Kalium-Ionen durch die anwesenden Brom-Ionen der Oberfläche vorherrscht. Ebenso ist die zuweilen beobachtete stabilisierende Wirkung der Hydroxyl-Ionen auf negative Sole zu verstehen. Ein derartiges Sol wird dann erst durch größere Mengen NaOH ausgeflockt werden. Ein HgS-Sol, das mit 13 Millimol NaCl ausflockte, brauchte 29 Millimol NaOH. Die Alkalisalze organischer Anionen zeigen negativen Solen gegenüber dasselbe Verhalten. Die Stabilisierung durch das stark polarisierbare und infolgedessen gut adsorbierbare organische Ion wirkt der ausflocken-

1) K. Fajans u. W. Frankenburger, Z. physik. Chem. 105, 255 (1923).

den Wirkung der Alkali-Ionen entgegen. Das schon öfter erwähnte As_2S_3-Sol, das zur Ausflockung 49,5 Millimol KCl braucht, wird erst von 68 Millimol Kaliumformiat, 110 Millimol Kaliumacetat und mehr als 240 Milliäquivalent Kaliumzitrat ausgeflockt.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Ionen des reinen Wassers (H_3O^+ und OH^-) eine Aufladung der Oberflächen hervorrufen können. Reines Silberjodid wird durch Hydroxyl-Ionen-Adsorption in reinem Wasser negativ aufgeladen. Diese Ladung reicht allerdings noch nicht aus, um ein stabiles Sol zu liefern[1]).

§ 48. Adsorption von Gasen.

Die Ionen der Kristalloberflächen adsorbieren nicht nur Ionen, sondern auch Dipole. Z. B. ist nach § 44 die Oberfläche eines in Wasser getauchten Kristalles hydratisiert. Da die meisten Oberflächen die Dipole des Wassers stark anziehen, werden sie auch leicht benetzt. Infolgedessen wirken die meisten Oberflächen, wie z. B. Wände oder feine Stoffteilchen, im übersättigtem Wasserdampf als Keim für die Tropfenbildung[2]).

Viele Autoren haben die Adsorption von Gasen an den verschiedenartigsten Oberflächen durch die Anziehung zwischen den in den Gasen vorhandenen permanenten Dipolen oder Quadrupolen und der Oberfläche erklärt[3]). Aber auch Dipol-freie Atome oder Moleküle können gebunden werden; denn durch das elektrische Feld der Oberfläche werden in den Atomen Dipole erregt, die dann angezogen werden. Als erster hat wohl Polanyi[4]) auf Grund der Temperaturunabhängigkeit des Adsorptionspotentiales angenommen, daß die Adsorptionskräfte auf derartige Polarisation zurückzuführen sind.

Die Sachlage hat sich allerdings nun in letzter Zeit etwas geändert, weil durch die wellenmechanische Erklärung der van der Waals'schen Kräfte (vgl. S. 143) die wohl zuerst von S. Arrhenius[5]) ausgesprochene

1) H. R. Kruyt u. P. C. van der Willigen, Anm. 1 S. 262; R. Labes, Z. physik. Chem. **116**, 1 (1925).
2) M. Volmer u. A. Weber, Anm. 2 S. 258.
3) R. Lorenz u. A. Landé, Z. anorg. u. allgem. Chem. **125**, 47 (1922); E. Jaquet, Fortschr. d. Chem., Phys. u. physik. Chem. **18**, 1 (1925); ferner E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, O. Blüh u. N. Stark, Die Adsorption, Braunschweig 1929, u. auch A. Magnus, Z. anorg. u. allgem. Chem. **158**, 67 (1926); Z. physik. Chem. A **142**, 401 (1929).
4) M. Polanyi, Z. Elektrochem. **26**, 374 (1920).
5) Medd. Nobelinst. **2** Nr. 7 (1911); vgl. auch A. Eucken, Z. Elektrochem. **28**, 6 (1922) u. a.

Ansicht wieder stärker in den Vordergrund tritt, daß die bei der Adsorption wirksamen Oberflächenkräfte mit den nicht auf permanente Pole zurückgehenden van der Waals'schen Kräften identisch sind (vgl. S. 143). F. London[1]), der dieser Frage eine eingehende Besprechung widmet, erkennt aber an, daß sich Ladungen, Dipole usw. ganz erheblich bemerkbar machen können. Da es sich bei den im folgenden behandelten Fällen stets um Adsorption an Salzoberflächen, d. h. an Ionen, handelt, werden wir erwarten dürfen, daß hier der Einfluß der Ladungen die wesentlichste Rolle spielt, so daß also die klassisch-elektrostatische Behandlung ein richtiges Bild der Erscheinungen geben wird.

Während bei der Adsorption von Ionen durch eine Ionenoberfläche (§ 45) die Polarisation der ersten Schicht die Bildung einer zweiten Schicht erschwerte, ist bei ungeladenen Atomen oder Molekülen erst durch die Polarisation der ersten Schicht überhaupt die Bildung einer zweiten Schicht möglich[2]). So sehen wir in Fig. 65, wie die Dipole der ersten Schicht weitere Atome polari-

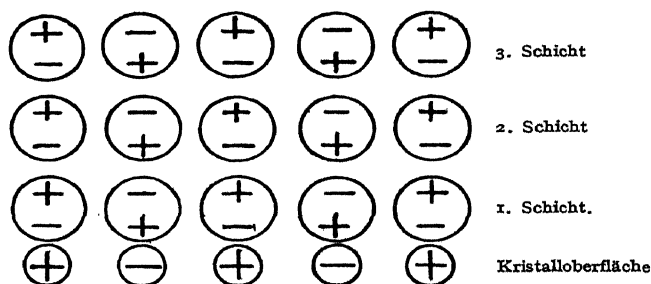



Fig. 65.

sieren und so eine zweite Schicht binden können. Weiterhin werden auch die Dipole der zweiten Lage eine dritte adsorbieren können usw.

Der Einfluß der Salzoberfläche wirkt sich also durch die Dipole der aufeinanderfolgenden Lagen über einen großen Abstand hin aus; zwar hat das Feld der Kristalloberfläche an den Stellen, die die Atome der zweiten Lage einnehmen, keinen Einfluß mehr, aber trotzdem

1) Z. physikal. Chem. B 11, 242 (1930).

2) J. H. de Boer, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 37, 237 (1928); Physica 8, 145 (1928).

kann diese Lage noch recht fest gebunden werden, sobald die erste Schicht da ist. So ist eine Adsorption in mehreren Schichten möglich.

Die Größe der induzierten Dipole wird natürlich in den aufeinanderfolgenden Schichten immer kleiner; infolgedessen ist auch die Energie, mit der ein Atom in der n-ten Schicht gebunden wird, kleiner als in der ersten Schicht. Nennen wir die Energie, die gewonnen wird, wenn ein Atom der ersten Schicht aus dem Unendlichen auf die Oberfläche gebracht wird (wenn nur diese eine Schicht ausgebildet ist) Φ_1 und die entsprechende Energie in der n-ten Lage Φ_n, so ist, wie hier nicht im Einzelnen abgeleitet sei [1])

$$\Phi_n = K_1^{n-1}\,\Phi_1,$$

worin K_1 eine Konstante bedeutet.

Denkt man sich Atome auf den Abstand und die Anordnung gebracht, die in den adsorbierten Schichten vorhanden ist, gleichzeitig aber durch irgendeinen Mechanismus die Ausbildung der induzierten Dipole verhindert, so würden sich die Atome durch die gleichen Kräfte anziehen wie im festen Stoff; diese Kräfte rühren — wie in einem Molekülgitter, mit dem wir unser Bild vergleichen könnten — von der gegenseitigen Polarisation der Moleküle oder Atome her (vgl. § 25).

Je stärker diese gegenseitige Anziehung ist, desto größer ist natürlich auch die Sublimationswärme S_0. Für ein beliebiges Gitter wird der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Sublimationswärme wiedergegeben durch:

$$\ln \pi_0 = \frac{-S_0}{RT} + B_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(a)},$$

wo π_0 den Dampfdruck, S_0 die Sublimationswärme, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und B_0 eine Konstante bedeuten.

Ist bei irgendeiner Temperatur der äußere Druck kleiner als der durch diese Gleichung gegebene Dampfdruck, so ist das Gitter nicht beständig, der Stoff sublimiert.

Werden nun aber die Atome oder Moleküle, wie z. B. auf einer Salzoberfläche, außerdem noch durch induzierte Dipole gebunden, so ist die gesamte Sublimationswärme größer; sie beträgt dann für die n-te Lage

$$S_0 \mp \Phi_n \cdot N \quad \text{(N ist die Loschmidt'sche Zahl).}$$

$\Phi_n \cdot N$ ist die infolge der Wirkung der Dipolkräfte pro Grammolekül gewonnene Energie; es gilt also

$$S_0 + \Phi_n \cdot N > S_0.$$

1) J. H. de Boer u. C. Zwikker, Z. physik. Chem. B 3, 407 (1929).

Ein solches System besitzt also bei der gleichen Temperatur einen niedrigeren Dampfdruck als der reine Stoff: $\pi < \pi_0$. Damit ist gerade das Wesentliche der Adsorption beschrieben.

Es gilt

$$\ln \pi = \frac{-(S_0 + \Phi_n \cdot N)}{RT} + B_0 \qquad \text{(b)}.$$

Zieht man die Gleichungen (a) und (b) voneinander ab, so erhält man:

$$\ln \frac{\pi}{\pi_n} = \frac{\Phi_n \cdot N}{RT},$$

und da, wie früher gesagt, $\Phi_n = K_1^{n-1} \cdot \Phi_1$ ist, so erhalten wir:

$$\ln \frac{\pi}{\pi_n} = K_1^{n-1} \frac{\Phi_1 \cdot N}{RT}$$

Für einen bestimmten adsorbierten Stoff und eine bestimmte Unterlage ist $\frac{\Phi_1 \cdot N}{RT}$ für jede Temperatur eine Konstante. Bezeichnen wir von nun an $\frac{\Phi_1 \cdot N}{RTK_1}$ mit K_2, so wird der Ausdruck:

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = K_2 \cdot K_1^n.$$

Nach dieser Formel ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem „relativen" Dampfdruck $\frac{\pi}{\pi_0}$ und der Schichtdicke, d. h. also der adsorbierten Menge, gemäß Fig. 66.

Nähert sich der „relative" Druck 1, d. h. also dem Dampfdruck des reinen Stoffes, so nimmt die Schichtendicke stark zu, um bei

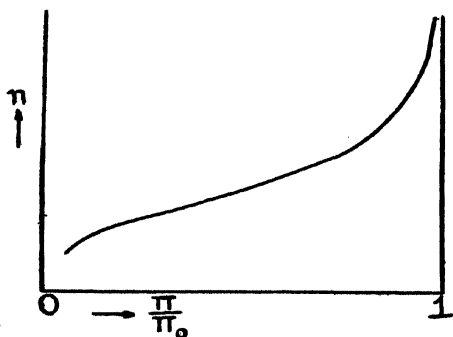



Fig. 66.

$\frac{\pi}{\pi_0} = 1$ unendlich groß zu werden, die Adsorption geht dann in Kondensation über. Wenn auch die Dipole in der letzten Lage schon äußerst klein sind, so werden sie doch noch immer eine geringe Verstärkung der Bindung zur Folge haben, wenigstens solange die Sublimationswärme S_0 und auch B_0 unverändert sind.

Nun wird aber die Sublimationswärme S_0, die wir für die adsorbierte Schicht eingesetzt haben, im allgemeinen nicht gleich der des Stoffes in festem Zustande sein, denn der gegenseitige Abstand zwischen Atomen oder Molekülen und ihre Anordnung wird ja in der adsorbierten Schicht meist nicht gleich der im festen Zustande sein. Ferner hat die Polarisierbarkeit infolge der einseitigen Polarisation durch die Unterlage abgenommen (§ 18), die gegenseitigen Anziehungskräfte sind also kleiner geworden. In dem adsorbierten System müssen also an Stelle der Sublimationswärme S_0 und der Konstanten B_0 die Größen S und B treten. Hierdurch kommt in die Formel noch eine dritte Konstante; der Ausdruck lautet somit schließlich:

$$\ln \frac{\pi}{K_3 \pi_0} = K_2 \cdot K_1^n .$$

wobei $K_3 = e^{\frac{S_0 - S + RT(B - B_0)}{RT}}$ ist.

Ist die Konstante K_3 nur wenig größer als 1, so ist noch ein starkes Ansteigen der Adsorptionsisotherme bemerkbar, wenn $\frac{\pi}{\pi_0}$ sich dem Wert 1 nähert (Linie a in Fig. 67); ist sie aber wesentlich größer als 1, so tritt diese Steigung nicht mehr auf (Linie b Fig. 67). In diesem Fall

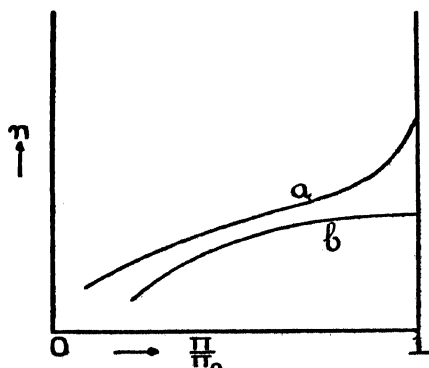



Fig. 67.

geht also die Adsorption bei wachsendem Druck nicht mehr kontinuierlich in Kondensation über.

Adsorptionsisothermen der hier wiedergegebenen Form a sind bei Adsorptionsversuchen mit Dämpfen bisweilen beobachtet worden. So kann z. B. die Adsorption von Jod an verschiedenen Salzoberflächen durch obengenannte Formeln sehr gut wiedergegeben werden[1]).

Nach der soeben geschilderten Auffassung befindet sich das durch die Ionen einer Salzoberfläche gebundene Jod in einem ganz ähnlichen Zustand wie ein in einem J_3^--Ion an ein J^--Ion angelagertes Jodmolekül (vgl. auch S. 174). Es spricht für die Richtigkeit unserer Annahme über die Konstitution des J_3^--Ions, daß die Lichtabsorption derartiger adsorbierter Jodschichten der von J_3^--Ionen sehr ähnlich ist[2]).

Macht man Adsorptionsversuche bei sehr niedrigen Drucken, so daß die erste adsorbierte Lage noch nicht völlig besetzt wird, so ist es gleichgültig, ob die adsorbierten Atome oder Moleküle von beiden Ionenarten der Oberfläche polarisiert und gebunden werden oder nur von einer. Ein Unterschied macht sich aber bemerkbar, wenn die zunächst noch nicht völlig besetzte Oberfläche durch Druckerhöhung mehr Atome oder Moleküle adsorbiert. Ist nur eine Ionenart wirksam, so sind alle induzierten Dipole gleichgerichtet und werden sich abstoßen; infolgedessen wird bei der Anlagerung der letzten Anteile einer Schicht die Bindungsenergie pro Atom kleiner als bei den ersten Anteilen. Polarisieren aber beide Ionen der Oberfläche die adsorbierten Atome oder Moleküle, so werden die Dipole entgegengesetzt gerichtet; sie ziehen sich also gegenseitig an, so daß die Bindungsenergie pro Atom zunimmt, wenn mehr adsorbiert wird. So erklärt Herzfeld[3]), warum in einigen Fällen eine Zunahme, in einigen anderen Fällen eine Abnahme der Adsorptionswärme gefunden wird, wenn die Menge des adsorbierten Stoffes zunimmt.

§ 49. Adsorption von Dipolmolekülen durch flüssiges Wasser.

Wir haben bisher gesehen, daß Adsorption dadurch zustande kommt, daß Ionen, feste Dipole oder induzierte Dipole durch die Ionen einer festen Oberfläche angezogen werden; wir wollen nun noch kurz auf die Ausbreitung von Fettsäuremolekülen[4]) auf Wasser hinweisen.

1) J. H. de Boer, Kon. Ak. Wet., Amsterdam, 37, 237 (1928); Physica 8, 145 (1928).

2) J. H. de Boer, Physica 8, 145 (1928).

3) K. F. Herzfeld, J. Am. Chem. Soc. 51, 2608 (1929).

4) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 221 (1916); 39, 1848 (1917).

Während die normalen Kohlenwasserstoffe durchweg kein Dipolmoment besitzen, haben Moleküle mit Gruppen wie OH, COOH usw. permanente Dipole. Diese Dipolmomente sind fast unabhängig von der Größe des Kohlenwasserstoffrestes; so haben alle primären Alkohole ein Dipolmoment von ungefähr $1{,}7 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. (§ 51).

Die Fettsäuren haben demnach an einem Ende des Moleküles (Karboxylgruppe) einen permanenten Dipol. Bringt man Fettsäuremoleküle mit Wasser in Berührung, so tritt zwischen diesen Dipolen und denen des Wassers Anziehung auf, also gleichsam eine Hydratation der Karboxylgruppe. Der Kohlenwasserstoffrest aber wird nicht hydratisiert; Kohlenwasserstoffe sind ja in Wasser durchweg praktisch unlöslich. Bei den niederen Fettsäuren überwiegt nun die Hydratation der Karboxylgruppe, Essigsäure und die anderen Anfangsglieder der Reihe lösen sich in Wasser auf; die Moleküle der höheren Fettsäuren (Palmitinsäure u. a.) dagegen werden nur auf die Wasseroberfläche hin gerichtet werden. Die Karboxylgruppe ist dabei dem Wasser zugekehrt, der Kohlenwasserstoffrest vom Wasser weg gerichtet. Die mit Wasser in Berührung stehenden Karboxylgruppen werden teilweise dissoziiert sein, d. h. ein Teil der Wasserstoff-Ionen wird sich gegenüber der adsorbierten Fettsäurelage frei beweglich in der Flüssigkeit befinden. Infolge der dadurch entstehenden elektrischen Doppelschicht besitzt die Flüssigkeit nach Mc Bain und Peaker[1]) dicht unter der Oberfläche ein größeres elektrolytisches Leitvermögen als weiter im Inneren.

Auch die höheren Alkohole, Ketone usw., die ja ebenfalls ein permanentes Dipolmoment besitzen, weisen ähnliche Erscheinungen auf[2]).

In den Kristallen der Fettsäuren sind die Moleküle so angeordnet, daß je zwei Karboxylgruppen nahe beieinander stehen[3]); es handelt sich also um eine Art von Assoziation (vgl. § 34). Selbst in den dünnsten Schichten, wie man sie mit Seifenblasen erhält, sind die Häutchen immer noch zwei Moleküle stark. Die Kohlenwasserstoffreste sind auch bei den Kristallen der Fettsäuren immer nach außen gekehrt. Wasser wird deshalb wenig oder gar nicht angezogen werden, es benetzt also die Oberfläche dieser Kristalle nicht.

---

1) J. W. Mc Bain, u. C. R. Peaker, Proc. Roy. Soc. A **125**, 394 (1929).

2) Vgl. E. C. Rideal, Surface Chemistry, Cambridge 1926, Kap. III, u. E. H. Büchner, J. R. Katz u. P. J. P. Samwel, Z. physik. Chem. B 5, 327 (1926), wo die monomolekulare Ausbreitung zyklischer Ketone besprochen wird.

3) Vgl. u. a. J. A. Prins, Physica **6**, 305 (1926); A. Müller, Proc. Roy. Soc. A. **114**, 542 (1927).

Kapitel XI.

Ionenbindung und Atombindung.

§ 50. Die Grenzen der klassisch-elektrostatischen Theorie.

Solange wir es mit der Bindung zwischen ungleichen Atomen zu tun haben, kommen wir in sehr vielen Fällen zu einem befriedigenden Bild, wenn wir annehmen, daß die Atome entgegengesetzte elektrische Ladungen tragen, d. h. also Ionen geworden sind. Wir können hieraus, wie im vorhergehenden gezeigt ist, einen wesentlichen Teil der Eigenschaften der Verbindungen ableiten.

Diese Auffassung der Valenzkraft ist aber nicht für alle Fälle brauchbar; vor allem läßt sie uns völlig im Stich, wenn es sich um Bindungen zwischen gleichen Atomen handelt. Würden wir z. B. die Bindung zwischen den beiden Atomen eines Cl_2-Moleküls als eine elektrostatische Anziehung zwischen positiv und negativ geladenen Chlor-Ionen auffassen, so würden wir uns mit den Tatsachen in Widerspruch setzen. So weisen z. B. die bisher bekannten Eigenschaften aller Moleküle vom Typus X_2 — wie z. B. H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2 und J_2 — darauf hin, daß keins von diesen ein Dipolmoment besitzt. Es ist natürlich grundsätzlich möglich, daß bei einem derartigen Molekül das Dipolmoment dadurch Null wird, daß der durch die Ladungen gebildete Dipol zufällig genau durch den durch die Polarisation der Ionen erregten Dipol kompensiert wird; aber es ist doch im hohen Maße unwahrscheinlich, daß dies bei allen diesen Molekülen der Fall sein sollte.

An sich ist eine elektrostatische Bindung auch zwischen zwei ungeladenen Atomen möglich; z. B. wenn die Atome elektrisch unsymmetrisch sind, d. h. ein Dipolmoment besitzen, durch das sie einander polarisieren können. Dadurch würde eine ähnliche Bindung entstehen, wie wir sie früher bei der Assoziation beschrieben haben (§ 34). Nach dem ursprünglich von Bohr gegebenen Wasserstoffmodell würde das Wasserstoff-Atom einen Dipol besitzen[1]), da Kern und Elektron

---

1) Nach der Wellenmechanik besitzt das H-Atom aber Kugelsymmetrie. Aber auch dann sind „Polarisationsbindungen" möglich, die auf unpolare van der Waals'sche Kräfte (vgl. S. 143) zurückgehen; nach H. Sponer, Z. physikal. Chem. B 11, 425 (1931), scheint sogar die Möglichkeit zu bestehen, daß bei derartigen Polarisationsbindungen Bindungsenergien von 30 kcal und mehr auftreten.

zusammen als Dipol wirken; eine Polarisationsbindung wäre also an sich möglich. Die Berechnung gibt dann aber für die Spaltungsarbeit des Moleküls einen viel zu niedrigen Wert. Außerdem wäre es dann unverständlich, warum immer gerade Moleküle mit zwei Atomen gebildet werden sollten; denn an einen so gebildeten Komplex könnten sich ebenso gut noch weitere Atome anlagern. Wir müssen also auch diese Vorstellung als unbefriedigend aufgeben und kommen zu dem Ergebnis, daß in Molekülen wie H_2, O_2, F_2 die chemische Bindung nicht auf dieselbe Weise erklärt werden kann wie bei den aus verschiedenen Atomen aufgebauten Verbindungen.

Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei den Metallen. Gewiß kann man sich hier noch eine relativ einfache Vorstellung bilden, indem man annimmt, daß ein Metallgitter positiv geladene Metall-Ionen und an Stelle der Anionen Elektronen enthält, die relativ leicht beweglich sind. Eine derartige Elektronenatmosphäre nimmt man in den Metallen schon lange an, um ihre elektrischen Eigenschaften zu erklären. Doch sind auf Grund der klassischen Elektrostatik mit der Vorstellung eines „Elektronengases" immer gewisse prinzipielle Schwierigkeiten verbunden gewesen.

Diese Schwierigkeiten sind erst in den letzten Jahren von Fermi, Sommerfeld[1]) u. a. auf Grund der Wellenmechanik überwunden worden. Es ist zu hoffen, daß unsere Kenntnisse über das Wesen des nicht nur für die Elemente, sondern auch für die zahlreichen intermetallischen Verbindungen[2]) und Legierungen wichtigen metallischen Zustandes auf Grund dieser fundamentalen Arbeiten bald wesentlich sicherer werden als sie es z. Z. noch sind.

Schließlich kennen wir aber auch Elemente, die keine Molekülgitter bilden wie Cl_2, J_2 usw., sondern Koordinationsgitter wie die Metalle,

1) Vgl. die Zusammenfassung Ber. **61**, 1171 (1928). Eine leichtverständliche Einführung findet man bei: K. K. Darrow, Elementare Einführung in die physikalische Statistik, insbesondere in die Theorie des metallischen Zustandes, übersetzt von E. Rabinowitsch, Leipzig 1931.

2) Wir werden später (vgl. S. 275) über Übergänge zwischen Ionen- und Atombindung zu sprechen haben. Es darf darauf hingewiesen werden, daß die intermetallischen Verbindungen Übergänge zwischen den salzartigen Verbindungen und den reinen Metallen darstellen. Hierauf haben besonders Ch. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1216 (1922) und W. Biltz, Z. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 37 (1924) hingewiesen; Biltz zeigte, daß die Bildungswärmen der intermetallischen Verbindungen im engen Zusammenhang mit dem elektrochemischen Verhalten stehen, ganz wie wir es von Salzen gewöhnt sind.

aber doch keine freien Elektronen besitzen (z. B. Diamant). Auch von diesen Gittern kann man sich mit Hilfe der elektrostatischen Vorstellungen kein befriedigendes Bild machen.

Zu solchen Schwierigkeiten kommen wir nicht nur bei den Elementen. Es sind auch zahlreiche Verbindungen bekannt, in denen zwei gleichartige Atome aneinander gebunden sind. Als Beispiel nennen wir aus der anorganischen Chemie das Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$. Auch hier können wir den Stickstoff-Atomen doch sicher keine entgegengesetzten Ladungen zuerkennen! Und sollten wir doch mit Hilfe irgendeines Modells auf elektrostatischer Grundlage eine gezwungene Erklärung für den Bau des Hydrazin-Modells finden, so bleiben immer noch unendlich viele organische Verbindungen übrig, bei denen derartige Modelle versagen; auch gibt es eine große Anzahl von Silizium-, Phosphor- und Borverbindungen, deren Si-Si-Si- usw. Bindungen elektrostatisch nicht erklärt werden können (vgl. auch S. 15, Anm. 1).

Würden wir z. B. in einer Verbindung wie $CH_3 \cdot CH_3$ für die beiden C-Atome entgegengesetzte Ladungen annehmen, so würde dies ein Dipolmoment zur Folge haben; es ist aber sichergestellt, daß Kohlenwasserstoffe dipolfrei sind. Auch müßten die Wasserstoff-Atome im Äthan nach dieser Auffassung teils positive, teils negative Ladungen besitzen! Bei einer Verbindung wie C_2Cl_6 führt diese Auffassung zu Absurditäten. Wir sind also zu der Annahme gekommen, daß außer der elektrostatischen Bindung noch ein ganz anderer Bindungsmechanismus auftreten kann, den wir als Atombindung bezeichnen wollen.

Es erhebt sich dann sofort die Frage, ob diese Atom-Bindung, die also nicht auf verschiedenen Ladungen der Bestandteile beruht, nicht auch zwischen ungleichartigen Atomen auftreten kann.

Es spricht sehr vieles dafür, daß dies der Fall ist. Die Schwierigkeit liegt hier darin, daß wir nur sehr wenig Möglichkeiten haben, um zwischen Atom- und Ionenbindung scharf und sicher zu unterscheiden. Gewiß gibt es einzelne Ansätze hierfür; so z. B. die bereits S. 10 erwähnten Versuche Francks über die photochemische Zersetzung von Gasmolekülen[1]), gewisse magnetische Beobachtungen (vgl. S. 173), energetische Betrachtungen[2]) und neuerdings Erfahrungen mit dem

---

1) Danach sind z. B. gasförmige Ag-Halogenide nicht aus Ionen, sondern aus Atomen aufgebaut.

2) Vgl. z. B. E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Z. physikal. Chem. B. 6, 284 (1930). Hier ist allerdings eine gewisse Vorsicht am Platz. Man kann für die Reihe LiF, BeF_2, BF_3, CF_4, NF_3, OF_2, F_2 wohl energetisch

Raman-Effekt. Andererseits betont aber z. B. F. Hund, daß die Wellenmechanik eine strenge Unterscheidung nicht liefern könne und K. Fajans weist immer wieder mit Nachdruck darauf hin, daß der Übergang in den meisten Eigenschaften so kontinuierlich ist, daß es keinen rechten Sinn hat, irgendwo nach irgendeinem einzigen Kriterium einen Trennungsstrich zu ziehen. Ein Beispiel möge dies erhellen:

Wir haben gesehen, daß die bisher bekannten Eigenschaften von Verbindungen wie CCl_4, $SnCl_4$, SF_6, die wir als „umhüllte Verbindungen" bezeichnet haben, sich nicht mit der Vorstellung im Gegensatz befinden, daß diese Moleküle aus entgegengesetzt geladenen Ionen aufgebaut sind; das von Verbindungen des Typus NaCl und CaO stark abweichende Verhalten dieser Körper kann auf Grund dieser Vorstellung gut verständlich gemacht werden. Nehmen wir demnach für SF_6 Ionenbindung an, so liegt es nahe, auch für SF_4 und JF_5 Aufbau aus Ionen zu vermuten. Schwieriger wird die Frage beim JCl_3 und ganz besonders beim JCl. Wegen der nahen Verwandtschaft mit dem Cl_2 werden wir hier eher geneigt sein, Atombindung anzunehmen. Wo ist aber die Grenze? In der Reihe JF_5, JCl_3, JCl, Cl_2 erfolgt ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften, und es ist unmöglich zu sagen, wo die Ionenbindung aufhört und die Atombindung beginnt.

Denselben Übergang finden wir auch in den Reihen: CuBr, ZnSe, GaAs, GeGe und AgJ, CdTe, InSb, SnSn. Für AgJ und CuBr ist ein Aufbau aus Ionen recht wahrscheinlich. Ersetzen wir in diesen Verbindungen die einwertigen Elemente durch die benachbarten zweiwertigen derselben Periode des Periodischen Systems, so entstehen ZnSe bzw. CdTe, die ebenfalls noch etwas salzartigen Charakter haben. Sehr bedenklich wird die Annahme von Ionenbindung schon, wenn wir zu den dreiwertigen Elementen übergehen, ganz unmöglich dann, wenn wir vierwertige Ionen annehmen müßten, d. h. beim metallischen Germanium und Zinn. Niemand wird behaupten können, daß die Atome im Zinn abwechselnd positive und negative Ladungen tragen; hier werden wir also bestimmt Atombindung bzw. metallische Bindung[1]) annehmen müssen. Während also die Verbindungen am Anfang

---

aussagen, daß F_2, OF_2 und wohl auch NF_3 der Ionenbindung schon recht fern stehen, man kann aber nicht angeben, wo die Ionenbindung aufhört und wo die Atombindung anfängt, vgl. W. Klemm, Z. Elektrochem. 36, 704 (1930).

1) Der Übergang von der Atombindung, wie sie z. B. im Diamant vorliegt, zur metallischen Bindung scheint gelegentlich ebenfalls etwas verwaschen; vgl. z. B. die Reihen Li, Be, B, C und C, Si, Ge, Sn, Pb bzw. C, Si, Ti, Zr, Hf, Th! Über den Übergang von der metallischen zur Ionenbindung vgl. S. 273 Anm. 2.

der beiden Reihen höchst wahrscheinlich aus Ionen aufgebaut sind, die Metalle an ihrem Ende aber sicher aus Atomen, finden wir nicht den geringsten Sprung in den Eigenschaften. Goldschmidt[1]) hat die Kristallgitter dieser Verbindungen untersucht; alle haben dieselbe Kristallstruktur, und merkwürdigerweise ist der kürzeste Atomabstand bei allen Gliedern einer Reihe nahezu gleich[2]).

Ferner läßt sich z. B. für die Halogenwasserstoffe sehr schön zeigen, daß hier sowohl Eigenschaften von Ionen- wie von Atombindung vorliegen[3]).

Wenn wir hier — mehr vom Standpunkt des Chemikers aus, der von der Theorie die Wiedergabe der Gesamtheit der Eigenschaften der Stoffe verlangt — besonders das Kontinuierliche derartiger Übergänge betont haben, so muß andererseits auch darauf hingewiesen werden, daß auch ein sprunghafter Wechsel der Bindungsart durchaus möglich ist. Es kann z. B. sein, daß wir in der Reihe der Gasmoleküle LiF, BeF_2, BF_3, CF_4, NF_3, OF_2, F_2 zunächst Ionen im Molekül haben, die mit steigender Ladung immer mehr polarisiert werden, bis an einer bestimmten Stelle — etwa beim NF_3 — der Bindungsmechanismus umklappt, indem zunächst polare Atommoleküle entstehen, bis schließlich beim F_2 ein unpolares Atommolekül erreicht ist. Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, daß sich ein solcher sprunghafter Wechsel in der Bindungsart in den meisten Eigenschaften gar nicht ausprägen würde. Die Entscheidung, ob sich die Bindungsart sprunghaft ändert oder ob der Übergang kontinuierlich verläuft, hat daher für den Chemiker z. Z. kein besonders großes Interesse; die meisten Eigenschaften ändern sich jedenfalls kontinuierlich.

Lewis[4]) hat sich als einer der ersten ein bestimmtes Bild von der Atombindung gemacht. Er stellte sich vor, daß die Bindung

1) V. M. Goldschmidt, Ber. 60, 1289 (1927).

2) Dagegen ist z. B. der Gitterabstand von MgO erheblich kleiner als der von NaCl. Man hat infolgedessen geschlossen, daß alle Glieder der obengenannten Reihen aus Atomen, nicht aus Ionen aufgebaut sind. Diese Vorstellung bringt aber doch Schwierigkeiten; sie verlangt z. B. für AgF, AgCl, AgBr (im Kristall) Ionenbindung, für festes AgJ Atombindung. Ein derartiger Trennungsstrich entspricht aber eigentlich dem wirklichen Verhalten — wenn die Gesamtheit aller Eigenschaften betrachtet wird — recht schlecht. Der Chemiker würde eher geneigt sein, zwischen AgF und AgCl eine Trennungslinie zu ziehen!

3) Vgl. z. B. K. Fajans, Z. Elektrochem. 34, 502 (1928).

4) G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, deutsch von G. Wagner u. H. Wolff, Vieweg, Braunschweig (1927).

zwischen zwei Atomen immer durch zwei Elektronen zustande gebracht wird. Das Modell von Lewis war zunächst statisch; später hat man dann dynamische Modelle erdacht, etwa derart, daß diese Elektronen um beide Kerne Bahnen beschreiben (vgl. S. 278). Es ist aber bis jetzt noch nicht einmal für die einfachsten Verbindungen geglückt, mittels der Vorstellung von Lewis die Spaltungsenergie auch nur angenähert zu berechnen, so daß nicht einmal die Größenordnung[1]) der einzelnen chemischen Wärmeeffekte berechnet werden kann. Man kann mit ihrer Hilfe auch nichts über die Eigenschaften der chemischen Verbindungen sagen, bzw. man muß sich auf Analogieschlüsse beschränken.

Während also Kossel annimmt, daß die chemische Bindung zwischen zwei Atomen dadurch zustande kommt, daß eine Anzahl Elektronen des einen Atoms zu einem zweiten übergeht, so daß positive und negative Ionen entstehen, stellt Lewis sich die Sache so vor, daß die beiden die Bindung hervorrufenden Elektronen beiden Atomen zugehörig bleiben. So würde etwa beim CCl_4 nach Kossel je eins von den vier Elektronen des Kohlenstoff-Atoms zu je einem Chlor-Atome übergegangen sein; nach Lewis bilden sich aus vier Elektronen des Kohlenstoff-Atoms mit viermal je einem Elektron der Chlor-Atome vier Elektronenpaare; jedes dieser Paare verursacht die Bindung zwischen einem Chlor-Atom und dem Kohlenstoff-Atom.

Auf den ersten Blick scheinen beide Vorstellungen so verschieden, daß sie unmöglich miteinander in Einklang zu bringen sind. Doch ist dies nicht richtig; denn das Kossel'sche Modell wird, wie wir schon früher bemerkt haben, durch starke Polarisation dem von Lewis mehr und mehr ähnlich.

Nehmen wir als Beispiel das Methan; hiervon können wir uns drei extreme Modelle vorstellen, und zwar:

1. ein vierfach negatives Kohlenstoff-Ion mit vier positiven Wasserstoff-Ionen (Kossel);
2. ein vierfach positives Kohlenstoff-Ion mit vier negativen Wasserstoff-Ionen (§ 21);

1) Für die H_2-Molekel liegt allerdings ein Modell vor, das von Bohr selbst stammt; Bohr nahm an, daß die beiden Elektronen sich auf einer Bahn bewegen, die senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Kerne steht. Die aus diesem Modell berechneten Daten sind nur teilweise mit der Erfahrung in Einklang zu bringen. Für andere Atombindungen ist überhaupt kein Modell auf Grund der klassischen Theorie berechnet worden. Hier sind erst durch die Entwicklung der Quantenmechanik neue Möglichkeiten eröffnet worden (vgl. dazu § 52).

3. ein Kohlenstoff-Atom, das durch vier Paar Elektronen an vier Wasserstoff-Atome gekoppelt ist (Lewis).

Betrachten wir zuerst den dritten Fall. Lewis hat sich über die Frage, wie die Bindung durch das Elektronenpaar zustande kommt, nicht näher ausgelassen. Knorr[1]) hat dann versucht, die Idee von

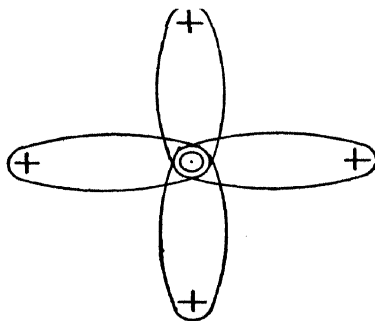



Fig. 68.

Lewis mit dem Bohr'schen Atommodell in Einklang zu bringen, indem er annahm, daß gewisse Elektronen sowohl einen der Wasser-

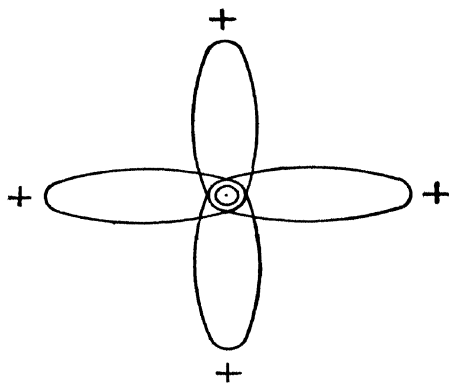



Fig. 69.

1) C. A. Knorr, Z. anorg. u. allgem. Chem. **129**, 110 (1923). Ähnliche Ansichten haben ausgesprochen: W. A. Noyes, Am. Soc. **39**, 879 (1917); N. V. Sidgwick, Soc. **123**, 727 (1923); N. R. Campbell, Nature **111**, 569 (1923); vgl. auch das H^+-Modell von W. Pauli jr., Ann. d. Phys. [4], **68**, 177 (1922); K. F. Nießen, Ann. d. Phys. [4], **70**, 129 (1923).

stoffkerne als auch das Kohlenstoff-Atom umkreisen (Fig. 68); dies würde der 3. der oben genannten Möglichkeiten entsprechen.

Nehmen wir gemäß 1) C^{4-} und H^{+}-Ionen an, so werden die Elektronen durch die Polarisation vom Kohlenstoff-Ion nach den Wasserstoffkernen hingezogen werden. Das Resultat ist schematisch in Fig. 69 wiedergegeben.

Die zweite der oben besprochenen Möglichkeiten (d. h. C^{4+}- und H^{-}-Ionen) ist in Fig. 70 angedeutet; hier werden die Elektronen der Wasserstoff-Ionen nach dem Kohlenstoff-Ion hingezogen werden.

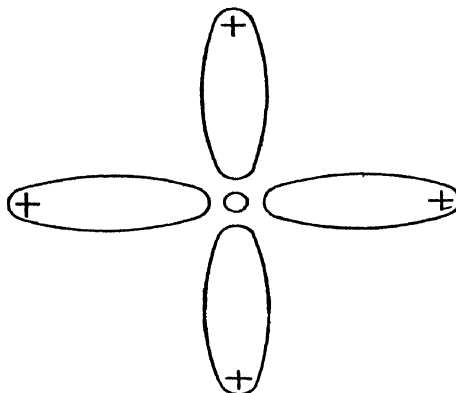



Fig. 70.

Auf diese Weise könnte man also die **Atombindung** als eine **Ionenbindung mit extremer Polarisation** auffassen. Sehr klar wird diese Auffassung durch folgende Darstellung nach K. Fajans[1]) zum Ausdruck gebracht:

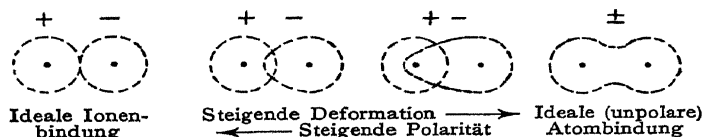



Fig. 71. Übergang von der Ionen- zur Atombindung nach K. Fajans.

Es ist natürlich unmöglich, diese extreme Polarisation exakt in Rechnung zu setzen; wir könnten aber verstehen, daß zwischen den

1) K. Fajans, Science, 62, 107 (1930).

beiden Verbindungstypen ein kontinuierlicher Übergang möglich ist, und wir könnten dann die Atombindung als Grenzfall der Ionenbindung auffassen.

Völlig befriedigen kann diese einfache Vorstellung aber nicht, denn es ist so nicht möglich, Systeme, bei denen Atombindung vorliegt, zu berechnen. Wir werden im § 52 nochmals kurz auf diese Frage zurückkommen und über die neuere Entwicklung der Vorstellungen über die Atombindung berichten.

§ 51. Polare Eigenschaften bei organischen Molekülen.

Wenn es, wie wir soeben sahen, allmähliche Übergänge zwischen der Atom- und der Ionenbindung gibt, so ist zu erwarten, daß wir auch in der organischen Chemie, in der die Bindungen im allgemeinen den typischen Atombindungen schon recht nahekommen dürften, Anzeichen von Ionenbindung finden, indem elektrische Unsymmetrien und damit Dipolmomente auftreten. Diese sollen zunächst besprochen werden.

Wie wir S. 28 u. S. 115 sahen, kann man diejenigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Halogenverbindungen, die nur ein Kohlenstoff-Atom enthalten, noch recht gut als Verbindungen auffassen, die aus einem vierfach positiven Kohlenstoff-Ion und vier negativen Ionen aufgebaut sind; natürlich sind die Anionen durch das Feld des Kohlenstoff-Ions stark polarisiert (§ 18).

Sind die vier Außen-Ionen gleich, so haben die Körper einen genau tetraedrischen Bau und als Folge hiervon kein permanentes elektrisches Dipolmoment, weil sich die partiellen Dipolmomente aufheben. Sind die Substituenten aber nicht gleich, so bleibt ein resultierendes permanentes elektrisches Moment für das Gesamt-Molekül. Für Methylchlorid und Chloroform muß man nach Modellberechnungen ein Dipolmoment von $\sim 1 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. erwarten (S. 117), was mit den experimentell gefundenen Werten befriedigend übereinstimmt, denn man fand für die Chlorderivate folgende Werte[1]:

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
$p \cdot 10^{18}$:	0	1,9	1,6	1,0	0 .

Ebenso wie sich beim Methan durch den genau tetraedrischen Bau eventuell vorhandene partielle Momente gerade kompensieren,

---

1) Wenn nicht näher angegeben, sind die in diesem Paragraphen angegebenen Dipolmomente der zusammenfassenden Tabelle von P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929 entnommen.

müssen wir dies auch bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen erwarten, solange alle Verbindungslinien zwischen den verschiedenen aufeinanderfolgenden Bestandteilen miteinander die Winkel eines regelmäßigen Tetraeders bilden. Tatsächlich fand man für alle untersuchten gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, verzweigte und unverzweigte, ein Dipolmoment, das innerhalb der Versuchsfehler gleich Null ist. Ebenso fand man, daß Äthylen und Azetylen kein Dipolmoment besitzen. Auch Benzol besitzt kein Dipolmoment, was auch zu erwarten war, da im Benzol, für das aus chemischen Gründen nur ein flaches Modell in Frage kommt, alle partiellen Momente einander ebenfalls kompensieren.

Nun werden für die C-H-Bindung die partiellen Momente nicht genau dieselben sein, wenn der Wasserstoff einmal an ein aliphatisch gesättigtes, ein anderes Mal an ein aliphatisch ungesättigtes oder ein aromatisches Kohlenstoffskelett gebunden ist. Kohlenwasserstoffe, in denen ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest an einen aromatischen gebunden ist, oder in denen einfache und doppelte Bindungen vorkommen, besitzen in der Tat Dipolmomente, die allerdings meist sehr klein sind. So wurde gefunden:

Toluol	$(C_6H_5CH_3)$	$p = 0{,}52 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.
Trimethyläthylen	$((CH_3)_2\,C = CHCH_3)$	$p = 0{,}47 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.
α-Butylen	$(CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3)$	$p = 0{,}37 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Beim Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ hingegen fand man nach verschiedenen Methoden kein Dipolmoment; hieraus ist zu schließen, daß die beiden para-ständigen Kohlenstoffatome mit den beiden Kohlenstoff-Atomen der gemeinsamen Bindung auf einer Geraden liegen.

Wird nun in einem aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoff eins der Wasserstoff-Ionen durch ein Chlor-Ion ersetzt, so werden die partiellen Momente im Molekül einander nicht mehr kompensieren, so daß das ganze Molekül ein Dipolmoment erhält. Da dieser Ersatz den Zustand der anderen Wasserstoff-Ionen nur wenig stören dürfte, wird man für alle aliphatischen Monochlorderivate ein Dipolmoment von annähernd der gleichen Größe erwarten; dies ist, wie Tabelle 33 (S. 282) zeigt, in erster Näherung auch der Fall.

Auf Grund derartiger Regelmäßigkeiten ist man dazu gekommen, von einem „Gruppenmoment" zu sprechen, d. h. man nimmt an, daß jeder Substituent einem organischen Molekül ein bestimmtes Moment erteilen wird. Ist mehr als ein Substituent vorhanden, so kann man das Gesamtmoment einer Verbindung aus den Momenten der einzelnen Substituenten zusammensetzen; hierauf kommen wir später noch zurück.

Tabelle 33.
Dipolmomente aliphatischer Monochlorderivate.

Verbindung	p. 10^{18}.	Verbindung	p. 10^{18}.
CH_3Cl	1,89[1])	$C_5H_{11} \cdot CHCl \cdot CH_3$	2,0[2])
C_2H_5Cl	2,06	$C_4H_9 \cdot CHCl \cdot C_2H_5$	2,1
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	2,11	$C_3H_7 \cdot CHCl \cdot C_3H_7$	2,0
$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$	2,18		
C_4H_9Cl	2,16		
$CH_2 = CH \cdot CH_2Cl$	1,97		

Man darf nun aber nicht denken, daß z. B. im Methylchlorid nur deshalb ein Dipolmoment anwesend wäre, weil in dem Tetraeder des Methans eins der partiellen Momente einer C-H-Bindung durch das partielle Moment der C-Cl-Bindung ersetzt ist; denn dann müßte Chloroform dasselbe Dipolmoment besitzen wie Methylchlorid. Durch die Einführung eines Chlor-Ions wird vielmehr das Tetraeder verzerrt; die Winkel, die die Ionen miteinander bilden, werden ein wenig geändert; auch brauchen die partiellen Momente der C-H-Bindungen nicht mehr genau auf das zentrale C-Ion hin gerichtet zu sein. Ferner sind die Wasserstoff-Ionen um so stärker polarisiert, je weniger sie gehäuft vorkommen (vgl. § 18), während der Abstand C—H vermutlich um so kleiner ist, je weniger Wasserstoff-Ionen an das betrachtete Kohlenstoff-Ion gebunden sind[3]).

Wegen dieser Veränderungen im Molekül dürfte das partielle

1) K. Höjendahl, Diss. Kopenhagen 1928; vgl. auch P. Debye, Polare Molekeln 1929.

2) J. Errera u. M. L. Sherrill, Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge II, S. 41 (1929).

3) A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 132, S. 161 (1926). Die Auffassung, daß in den chlorierten Methanderivaten etwas verzerrte Tetraederwinkel vorliegen, ist auch durch Interferenzversuche mit Röntgen- und Elektronenstrahlen bestätigt; denn der Abstand Cl-Cl ist im CCl_4 kleiner als im $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2. Es lag nahe, dies auf eine Änderung der Winkel zurückzuführen. In der Tat konnte R. Wierl Ann. d. Phys. [5] 8, 552, 564 (1931) neuerdings zeigen, daß sich der C-Cl-Abstand von CCl_4 zum CH_2Cl_2 nicht nennenswert ändert, so daß die Zunahme des Cl-Cl-Abstandes durch eine — allerdings nur geringe! — Spreizung der Winkel zu erklären ist. Andererseits weist das Raman-Spektrum darauf hin, daß trotz des praktisch konstanten Abstandes die Festigkeit der C-Cl-Bindung mit fortschreitender Hydrierung

Moment der CH_3-Gruppe im Methan (CH_3H) und Methylchlorid (CH_3Cl) verschieden sein. Faßt man die CH_3-Gruppe als ein aus stark deformierten Ionen aufgebautes positives Komplex-Ion auf, so muß man annehmen, daß dieses Komplex-Ion je nach der Art des Substituenten verschieden stark deformiert ist[1]). Im CH_4 ($= CH_3^+ \cdot H^-$) wird durch die Wirkung des vierten Wasserstoff-Ions die Deformation der CH_3-Gruppe größer sein als im CH_3Cl (vgl. S. 94). Das gesamte Dipolmoment von CH_3Cl ist also als der Unterschied zwischen dem Ladungsmoment der beiden Ionen (CH_3^+ und Cl^-) und den entgegengesetzt gerichteten Momenten der deformierten CH_3-Gruppe und des polarisierten Chlor-Ions aufzufassen[2]).

Im CH_4 ist die CH_3^+-Gruppe gerade so stark deformiert, daß das Moment dieser Gruppe zusammen mit dem im Wasserstoff-Ion erregten Moment das Ladungsmoment genau kompensiert (regelmäßiges Tetraeder). Gehen wir zum CH_3F über, so wird das Ladungsmoment ein wenig größer sein, weil der Abstand C-F etwas größer ist als der Abstand C-H; das im Fluor-Ion induzierte Moment wird ebenfalls größer sein; denn α_{F^-} ist etwas größer als α_{H^-}; das in der CH_3-Gruppe induzierte Moment dürfte dagegen etwas kleiner sein, weil der Abstand C—F etwas größer ist als der Abstand C—H; die partiellen Momente werden einander jetzt nicht mehr kompensieren. Alle diese Veränderungen werden beim Übergang zum CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J immer größer werden. Früher sahen wir, daß bei den Halogenwasserstoffen die Momente in der Reihenfolge HCl, HBr, HJ stark abnehmen, weil das induzierte Moment viel schneller zunimmt als das Ladungsmoment (§ 34). Bei den Methylhalogeniden hingegen wird man eine weniger rasche Abnahme erwarten, weil das Moment der CH_3^+-Gruppe, das dem Ladungsmoment ebenfalls entgegengesetzt gerichtet ist, beim Größerwerden des Halogens abnimmt. Tatsächlich findet man noch ein Absinken des Gesamtmoments, aber die Unterschiede sind, wie die von Höjendahl gefundenen Dipolmomente zeigen, klein:

zunimmt. H. Mark (Z. angew. Chem. 44, 129 (1931)) glaubt daraus schließen zu dürfen, daß die C-Cl-Bindung im CCl_4 weniger polar ist als im $CHCl_3$ usw.; die Diskussion dieser Frage ist aber noch nicht abgeschlossen. Aus unserem primitiven Modell können wir derartige Feinheiten natürlich nicht entnehmen.

1) Hierunter sei in diesem Falle auch die gegenseitige Verschiebung der Ionen innerhalb des Radikals verstanden.

2) Eine ähnliche Anschauung findet man bei I. Esterman, Dipolmoment und Molekülbau, Leipziger Vorträge II, S. 33 (1929) u. I. Esterman, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 8, 302 (1929).

	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J
$p \cdot 10^{18}$:	1,89	1,82	1,66.

Leider ist das Moment des CH_3F nicht bekannt; es ist nicht unmöglich, daß das CH_3F wieder ein kleineres Moment hat als das CH_3Cl, da das deformierende Feld des Fluor-Ions viel größer ist als das des Chlor-Ions und so in der CH_3^+-Gruppe ein verhältnismäßig großes Moment induziert wird. Einen derartigen Abfall bei Verkleinerung des Halogens finden wir bei den Äthylenhalogeniden, bei denen das Moment des Bromides eine Kleinigkeit größer zu sein scheint als das des Chlorids:

	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5J
$p \cdot 10^{18}$:	2,06	2,09	2,00.

Wir sehen ganz allgemein, daß die Dipolmomente der Alkylhalogenide nicht sehr voneinander verschieden sind.

Ist ein Halogen-Ion an ein Kohlenstoff-Atom gebunden, das einen Teil einer ungesättigten Gruppe bildet, so kann man erwarten, daß das entgegenwirkende induzierte Moment in einer solchen Gruppe sehr groß ist, denn die Refraktionswerte zeigen, daß die Polarisierbarkeit bei dreifacher Bindung größer ist als bei doppelter oder gar einfacher Bindung. In Übereinstimmung hiermit ist das Dipolmoment des Vinylbromids kleiner als das des Äthylbromids:

	CH_3CH_2Br	$CH_2 = CHBr$
$p \cdot 10^{18}$:	2,09	1,48.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls stärker polarisierbar als gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe; die Dipolmomente der Phenylhalogenide sind infolgedessen niedriger als die der entsprechenden Alkylhalogenide; dies macht unter Berücksichtigung des am Anfang dieser Seite Gesagten auch verständlich, daß das Moment von Phenylfluorid kleiner ist als das des Phenylchlorids[1]):

	C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
$p. 10^{18}$:	1,39	1,55	1,50	1,25.

Besonders schön kann man den Ersatz von Wasserstoff durch Halogen bei den Benzolderivaten übersehen. Lokalisiert man das Moment im eingeführten Halogen, rechnet man also mit „Gruppenmomenten", so muß man berücksichtigen, daß die partiellen Momente

1) P. Walden u. O. Werner, Z. physik. Chem. B. 2, 10 (1929); vgl. auch K. L. Wolf, Dipolmoment und Molekülbau, Leipziger Vorträge II, S. 132 (1929).

im Molekül einen Winkel miteinander bilden. Infolgedessen muß man die partiellen Momente als Vektoren zusammenstellen[1]). Nimmt man an, daß Benzol die Form eines regelmäßigen Sechsecks hat, so bilden die partiellen Momente zweier in Ortho-Stellung befindlicher Substituenten miteinander einen Winkel von 60°, während bei Meta-Stellung ein Winkel von 120°, bei Para-Stellung ein Winkel von 180° auftritt.

Werden zwei gleiche Substituenten mit dem Einzelmoment m eingeführt, so ergibt die vektorielle Addition als Gesamtmoment für die Ortho-Verbindung $m\sqrt{3}$, für die Meta-Verbindung m und für die Para-Verbindung Null. In großen Zügen findet man dies in der Tat bestätigt; jedenfalls sind die Momente der Ortho-Verbindungen am größten, während die Para-Verbindungen kein Dipolmoment besitzen. In Tabelle 34 finden wir für einige Dihalogen-Benzole die berechneten und die beobachteten Dipolmomente nach einer Arbeit von Walden und Werner[2]) zusammengestellt.

Tabelle 34.

Dipolmomente einiger zweimal substituierter Benzolderivate.

Gruppenmomente: CH_3 +0,4; Cl —1,55; Br —1,50; J —1,25.

Verbindung	$p \cdot 10^{18}$ berechnet	$p \cdot 10^{18}$ gefunden	Verbindung	$p \cdot 10^{18}$ berechnet	$p \cdot 10^{18}$ gefunden
o-Dichlorbenzol	2,68	2,25	o-Bromjodbenzol	2,38	1,73
m- „	1,55	1,48	m- „	1,39	1,14
p- „	0	0	p- „	0,25	0,49
o-Dibrombenzol	2,60	1,87	o-Chlortoluol	1,39	1,39
m- „	1,50	1,55	m- „	1,78	1,60
p- „	0	0	p- „	1,95	1,74
o-Dijodbenzol	2,17	1,82			
m- „	1,25	1,01			
p- „	0	0			

Sind die beiden Substituenten nicht gleich, so besitzen natürlich die Para-Verbindungen Dipolmomente, die dem Unterschied der beiden partiellen Momente entsprechen.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 46, 513 (1923).
2) Vgl. Anm. 1 S. 284.

Es ist nun aber möglich, daß im Benzol ein Substituent eingeführt wird, dessen Einzelmoment in Bezug auf den Phenylrest entgegengesetzt gerichtet ist wie das eines Halogens. Steht ein derartiger Substituent in Para-Stellung zum Halogen, so liegen die beiden „Gruppenmomente" gleichgerichtet; das Gesamt-Dipolmoment der Verbindung wird dann gleich der Summe der beiden „Gruppenmomente" sein. Derartiges findet man unter anderem bei den Halogentoluolen.

Aus diesen Gründen hat man dem „Gruppenmoment" noch ein Vorzeichen zuerkannt; nimmt man beispielsweise das Einzelmoment der CH_3-Gruppe als positiv an, so werden die partiellen Momente der Halogene negativ usw.

Die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Dipole bringt noch eine weitere Verfeinerung dieses Bildes. Befinden sich z. B. zwei Substituenten mit gleichem Vorzeichen in Ortho-Stellung, so wird das Gesamtmoment kleiner sein, als die vektorielle Addition auf Grund unseres Modells erwarten läßt; denn die Dipole werden sich in dieser Stellung besonders stark abstoßen; infolgedessen wird der von ihnen gebildete Winkel größer als 60^0 werden. Außerdem wird sich das Gesamtmoment auch deshalb verkleinern, weil das im Benzolrest induzierte Moment in diesem Falle besonders groß ist.

Eine den para-substituierten Benzolderivaten entsprechende Substitution findet man bei den zweimal substituierten Äthylenverbindungen. Die Cis-Dihalogenäthylene haben ein großes Dipolmoment, während das der Trans-Verbindungen sehr klein, oder, wenn die Substituenten gleich sind[1]), sogar Null ist. Man kann also mit Hilfe der Dipolmomente besonders sicher entscheiden, ob eine Cis- oder Trans-Verbindung vorliegt.

Vermittels der Untersuchung der Dipolmomente ist es nun auch möglich, die Frage der „freien Drehbarkeit" einer einfachen Bindung genauer zu untersuchen. Gleichzeitig kann hier auch die Bestimmung der Molekülform mit Röntgen- bzw. Elektronen-Strahlinterferenzen (vgl. auch S. 55) weiterhelfen. Da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht ganz endgültig abgeschlossen erscheinen, wollen wir uns hier mit diesem Hinweis begnügen.

Die gleichen Gründe, die beim Wasser zu einer asymmetrischen Struktur führen, lassen auch für die Äther eine Dreiecksstruktur und

1) Vgl. I. Estermann, Dipolmoment und Molekülbau, Leipziger Vorträge II, S. 35 (1929); Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 8, 299 (1929).

damit einen permanenten Dipol erwarten. Die Erfahrung bestätigt diese Annahme. Einige der gemessenen Momente[1]) sind:

	$p \cdot 10^{18}$
H_2O	1,85
$(CH_3)_2O$	1,32
$(C_2H_5)_2O$	1,10
$(C_3H_7)_2O$	0,85

Auch die Alkohole werden eine Dreiecksstruktur haben; dem entspricht, daß alle aliphatischen Alkohole und auch Phenol ein Dipolmoment der Größenordnung $1,7 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. besitzen. Wegen dieser Dreiecksstruktur liegt nun aber das Moment des Phenols wahrscheinlich nicht in der Fläche des Benzolringes. Jedenfalls besitzen die Benzolderivate, die para-ständig zwei gleiche Gruppen OR tragen (R bedeutet einen Alkylrest), ein Dipolmoment. Eine Annahme starrer „Gruppenmomente“ ist bei derartigen „gewinkelten“ Bindungen nicht mehr recht durchführbar; man müßte sonst die OH-Gruppe einmal mit einem positiven und einmal mit einem negativen Vorzeichen versehen, um eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Dipolmoment zu erhalten!

Entsprechende Erscheinungen findet man auch bei den Diphenylderivaten; ist hier in Para-Stellung das gleiche Halogen substituiert, so ist kein Dipolmoment vorhanden; sind die Substituenten aber Oxy-Alkylgruppen, so hat das Molekül ein Moment.

Schließlich trifft man diese Erscheinung auch bei Verbindungen des Typus XY_4 an. Auf Grund formaler Überlegungen vermutete Weißenberg[2]), daß diese Moleküle nicht unbedingt einen tetraedrischen Bau besitzen müßten, sondern daß auch eine tetragonale Pyramide möglich sei. Eine Stütze für diese Auffassung glaubte man u. a. darin zu sehen, daß gewisse Verbindungen XY_4 ein Dipolmoment besitzen, ganz wie es für tetragonalen Bau zu erwarten ist. Dieser Beweis ist aber nicht bündig; denn auch bei tetraederähnlicher[3]) Anordnung hat man ein Dipolmoment zu erwarten, wenn die vier Substituenten gleiche Gruppen OR, d. h. CH_2OR oder COOR sind. Daß also bei Pentaerythrit $C(CH_2\text{-}OH)_4$ und seinen Derivaten ein Dipolmoment gefunden

1) R. Sänger u. O. Steiger, Helv. phys. Acta 1, 369 (1928); 2, 136 (1929).

2) K. Weißenberg, Physik. Z. 28, 829 (1927).

3) Ein strenges Tetraeder ist nur dann möglich, wenn die Substituenten, wie es z. B. bei der CH_3-Gruppe der Fall ist, dreizählige Symmetrie haben.

wird, beweist noch nicht, daß diese Moleküle eine Pyramidenstruktur besitzen[1]). Im Gegenteil hat sich bisher noch bei keiner organischen Verbindung Pyramidenstruktur nachweisen lassen; die röntgenographischen Untersuchungen haben vielmehr durchweg tetraedrischen — bzw. bei ungleichen Substituenten tetraederähnlichen — Bau ergeben[2])[3]).

Wir wollen noch etwas über die Substitution durch Sauerstoff und Schwefel sagen. Sowohl CO_2 als auch CS_2 haben eine gestreckte Form und kein Dipolmoment. Dies kommt nach § 34 daher, daß sich die beiden partiellen Momente gegenseitig aufheben. Im COS ist dies nicht mehr der Fall; dieses Molekül hat auch tatsächlich ein Dipolmoment ($p = 0{,}65 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.).

Ist die CO-Gruppe an eine aliphatische oder andere Kohlenstoffkette gebunden, so hat das Molekül natürlich ein Dipolmoment; dies beträgt unabhängig von den Kohlenwasserstoffresten $\sim 2{,}74 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.[4]).

Wir sind hier auf die Resultate der Dipolmessungen bei organischen Stoffen nur ziemlich kurz eingegangen und verweisen im übrigen auf die bereits genannten Übersichten.

§ 52. Weiteres über den Atombau. Die quantenmechanische Erklärung der Atombindung.

Bereits mehrfach konnten wir darauf hinweisen, daß gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten, die von der klassisch elektrostatischen Auffassung der Valenzkraft nicht überwunden werden können, von der Quantenmechanik gelöst sind bzw. mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit noch gelöst werden können.

Die größte Schwierigkeit lag ja in der Deutung der Atombindung; und zwar kam es einmal darauf an, aufzuklären, wie eine unpolare Bindung von der Festigkeit, wie wir sie im H_2- oder N_2-Molekül antreffen, überhaupt möglich ist; ferner mußte erklärt werden, warum bei dieser Bindung feste „Valenzzahlen“ eingehalten werden.

---

1) Vgl. u. a. L. Ebert, Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge II, 44 (1929) u. H. Sack, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 8, 307 (1929).

2) Vgl. dazu H. Mark, Z. angew. Chem. 44, 125 (1931).

3) Merkwürdig ist es übrigens, daß Verbindungen wie $C(CH_2Cl)_4$ usw. kein Dipolmoment besitzen; denn strenge Tetraeder sind auch hier nicht möglich.

4) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. B. 2, 39 (1929).

Weitere Probleme, deren Bedeutung nicht geringer ist, sind: der metallische Zustand, die van der Waals'sche Anziehung, die Born'sche Abstoßung, die „stark polarisierende" Wirkung der Konfiguration mit 18 Außenelektronen usw. Es liegt nun außerhalb des Rahmens dieses Buches, hier eine zusammenfassende Darstellung der Theorie und des bisher Erreichten zu geben; das wäre mit den geringen, bisher benutzten mathematischen Hilfsmitteln auch gar nicht möglich. Wir wollen aber doch versuchen, wenigstens einiges anzudeuten.

Dazu müssen wir uns noch einmal kurz mit dem Atombau befassen. Im § 2 haben wir uns darauf beschränkt, den Bau der verschiedenen Atome durch die sogenannte Hauptquantenzahl n zu charakterisieren, die nach dem Bohr'schen Modell den Radius der von den Elektronen beschriebenen Kreise bzw. die große Achse der Ellipsen bestimmt; der K-Gruppe entspricht $n = 1$, den L-, M-, N- . . . Gruppen die n-Werte 2, 3, 4, ... Die nähere Erforschung der Spektren hat nun schon vor der Entwicklung der Quantenmechanik gezeigt, daß neben dieser Hauptquantenzahl — die für chemische Zwecke die bei weitem wichtigste ist — noch weitere drei Quantenzahlen zu berücksichtigen sind.

1. Die Nebenquantenzahl l, die im Bohr'schen Modell den Drehimpuls einer Elektronenbahn angibt; l mißt direkt die Fläche der Ellipse; da die große Achse durch n bestimmt ist, heißt dies, daß die Ellipse um so flacher ist, je kleiner l ist. l kann von 0 an alle ganzen Zahlen bis maximal $n - 1$ annehmen; für $n = 1$ ist also nur $l = 0$ möglich, für $n = 2$ ist l 0 oder 1, für $n = 3$ 0 oder 1 oder 2 usw. Ist $l = 0$, so würde die Bahn nach der Bohr'schen Modellvorstellung zu einer Linie entartet ein. In der ursprünglichen Bohr'schen Fassung zählte die Nebenquantenzahl denn auch von 1 statt von 0 ab. Die weitere Entwicklung zwang aber dazu, Bahnen mit dem Impuls Null zuzulassen. Diese Bahnen haben (abgesehen vom „Spin", vgl. unter 3) weder ein mechanisches noch ein magnetisches Moment. Bahnen mit $l = 0$ bezeichnet man als s-, mit $l = 1, 2, 3 \ldots$ als p-, d-, f-Bahnen.

2. Für unsere Betrachtung weniger wichtig ist die magnetische Quantenzahl m_l, die die Projektion des durch l gemessenen Bahnimpulsmoments auf eine gegebene Vorzugsrichtung (z. B. ein äußeres Magnetfeld) angibt; dies besagt im Bohr'schen Modell folgendes: Jede „Bahn" stellt einen Kreisstrom, d. h. also einen Magneten dar; dieser Magnet kann zu einem äußeren Magnetfeld nicht jede beliebige Stellung einnehmen, sondern nur ganz bestimmte; die Zahl der Möglichkeiten ist um so größer, je größer l ist. Ist $l = 0$, so ist auch $m_l = 0$; die von

dem „Kreisstrom" umschlossene Fläche ist ja dann Null, d. h. eine s-Bahn hat kein magnetisches Moment. Für $l = 1$ kann m_l $+1$, 0 und -1 sein, für $l = 2$: $+2$, $+1$, 0, -1, -2 usw. Diese magnetische Quantenzahl ist für uns namentlich deshalb von Bedeutung, weil sie die Zahl der überhaupt möglichen Bahnen für eine gegebene Hauptquantenzahl mit bestimmt. Ist z. B. $n = 1$, so kann l nur 0 und m_l ebenfalls nur 0 sein, d. h. es ist überhaupt nur eine Bahnmöglichkeit vorhanden. Ist $n = 2$, so kann l 0 und 1 sein; für $n = 2$, $l = 0$ gibt es wieder nur $m_l = 0$, d. h. nur eine mögliche Bahn; für $n = 2$, $l = 1$ kann m_l dagegen, wie erwähnt, 3 Werte annehmen, so daß wir für $n = 2$ insgesamt 4 Bahnmöglichkeiten erhalten. Für die übrigen Hauptquantenzahlen ist die Ableitung ganz entsprechend.

3. Die sogenannte Spin-Quantenzahl s, die immer gleich $^1/_2$ ist. Die zu s gehörige magnetische Quantenzahl m_s kann daher nur die Werte $+ ^1/_2$ und $- ^1/_2$ annehmen. Deshalb wird die unter 2) abgeleitete Zahl der Bahnmöglichkeiten durch die Anwesenheit des Spins verdoppelt. Diese „Spin"-Quantenzahl, die Goudsmit und Uhlenbeck eingeführt haben, ist auf der Grundlage des Bohr'schen Modells so zu verstehen, daß die Elektronen um ihre eigene Achse rotieren und infolgedessen ein mechanisches und ein magnetisches Moment besitzen. Die Erfahrung lehrt, daß dieses mechanische Impulsmoment gleich der Hälfte des kleinsten von 0 verschiedenen Bahnmoments ist, das beim H-Atom vorkommt (also für $l = 1$); das magnetische Moment ist ebenso groß wie das Moment dieser Bahn (ein Bohr'sches Magneton).

Wir haben bereits angedeutet, daß die einzelnen Quantenzahlen nicht beliebige Werte annehmen können; wir hatten z. B. für $n = 1$ nur eine Bahnmöglichkeit erhalten; berücksichtigen wir auch den Spin, so erhalten wir insgesamt zwei durch 4 Quantenzahlen bestimmte mögliche Zustände für ein K-Elektron. Für $n = 2$ ergaben sich 4 Bahnmöglichkeiten, also insgesamt 8 verschiedene mögliche Zustände usw. Nun weiß man aber noch nicht, wie oft eine derartige Möglichkeit ausgenutzt werden kann, ob nur einmal oder beliebig oft. Das Pauli-Verbot sagt nun aus, daß in jedem durch 4 Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) bestimmten Zustand in jedem Atom nur ein einziges Elektron vorkommen darf.

Die Bedeutung der l-, m_l- und m_s-Werte ist zunächst für das Wasserstoffatom in seinen verschiedenen Anregungszuständen zu verstehen; sie bleibt auch für die einzelnen Elektronen eines aus mehreren Elektronen bestehenden Atoms bestehen. Dadurch ist aus dem Pauli-Verbot in Verbindung mit dem unter 2 und 3 Gesagten die Zahl

der Möglichkeiten eindeutig bestimmt, wie das folgende Schema nochmals erläutern möge:

Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Magnetische Quantenzahl m_l	Möglichkeiten ohne Berücksichtigung des Spin.	Möglichkeiten mit Berücksichtigung des Spin.
1	0	0	1	2
2	0	0	1	2 } 8
	1	+1, 0, −1	3	6 }
3	0	0	1	2 } 18
	1	+1, 0, −1	3	6 }
	2	+2, +1, 0, −1, −2	5	10 }
4	0	0	1	2 } 32
	1	+1, 0, −1	3	6 }
	2	+2, +1, 0, −1, −2	5	10 }
	3	+3, +2, +1, 0, −1, −2, −3	7	14 }
		usw.		

Um von diesem Schema zum Periodischen System zu kommen, müssen wir noch folgende Leitsätze beachten:

1). Der in erster Linie maßgebende Faktor ist die Hauptquantenzahl n; je niedriger n ist, desto fester ist das Elektron gebunden.

2). Aber auch die Nebenquantenzahl ist von großer Bedeutung; denn bei gleicher Hauptquantenzahl ist ein s-Elektron ($l = 0$) fester gebunden als ein p-Elektron ($l = 1$) usw.[1]; dies kann soweit gehen, daß ein s-Elektron mit einer höheren Hauptquantenzahl fester gebunden ist als ein p- oder d-Elektron mit niederer Hauptquantenzahl.

So werden (vgl. Tabelle 35 S. 292 u. S. 8) beim K und Ca erst die beiden 4 s-Elektronen angelagert, und erst dann folgen beim Sc usw. die 3 d-Elektronen; die weitere Reihenfolge bei der Anlagerung ist: 4 p, 5 s, 4 d, 5 p, 6 s, 5 d, 4 f usw., wie man aus Tabelle 35 ohne weiteres ersieht.

3). Schließlich ist noch zu bemerken, daß dann, wenn alle oder die Hälfte der Elektronen einer Untergruppe (d. h. von Elektronen mit gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl) angelagert sind, ein besonders stabiler Zustand erreicht wird (vgl. dazu S. 21).

1) Näheres siehe bei E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Periodisches System, Stuttgart 1930, S. 123 u. 151.

So hat z. B. Cu nicht 9 3d- und 2 4s-Elektronen, sondern nur 1 4s- und 10 3d-Elektronen; die Stabilität der abgeschlossenen Untergruppe ist so groß, daß 1 Elektron aus der 4s-Gruppe in die 3d-Gruppe übertritt; in gleicher Weise erklärt sich die Konfiguration des Cr (1 4s- und 5 3d- statt 2 4s- und 4 3d-Elektronen) aus der Stabilität der zur Hälfte besetzten Untergruppe.

Tabelle 35.

Elektronenverteilung in den neutralen Atomen.

	K	L		M			N				O			P			Q
n =	1	2		3			4				5			6			7
l =	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	0	1	2	1
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
H	1																
He	2																
Li	2	1															
Be	2	2															
B	2	2	1														
C	2	2	2														
N	2	2	3														
O	2	2	4														
F	2	2	5														
Ne	2	2	6														
Na	2	2	6	1													
Mg	2	2	6	2													
Al	2	2	6	2	1												
Si	2	2	6	2	2												
P	2	2	6	2	3												
S	2	2	6	2	4												
Cl	2	2	6	2	5												
Ar	2	2	6	2	6												
K	2	2	6	2	6		1										
Ca	2	2	6	2	6		2										
Sc	2	2	6	2	6	1	2										
Ti	2	2	6	2	6	2	2										
V	2	2	6	2	6	3	2										
Cr	2	2	6	2	6	5	1										
Mn	2	2	6	2	6	5	2										
Fe	2	2	6	2	6	6	2										

Tabelle 35 (Fortsetzung).

	K	L		M			N				O			P			Q
n=	1	2		3			4				5			6			7
l=	1	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	0	1	2	1
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
Co	2	2	6	2	6	7	2										
Ni	2	2	6	2	6	8	2										
Cu	2	2	6	2	6	10	1										
Zn	2	2	6	2	6	10	2										
Ga	2	2	6	2	6	10	2	1									
Ge	2	2	6	2	6	10	2	2									
As	2	2	6	2	6	10	2	3									
Se	2	2	6	2	6	10	2	4									
Br	2	2	6	2	6	10	2	5									
Kr	2	2	6	2	6	10	2	6									
Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1						
Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2						
Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2						
Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2						
Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1						
Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1						
Ma	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1						
Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1						
Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1						
Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10								
Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1						
Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2						
In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1					
Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2					
Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3					
Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4					
J	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5					
X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					
Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1			
Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2			
La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2			
Seltene Erden	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1 bis 14	2	6	1	2			
Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2			
Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2			
W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2			

Tabelle 35 (Fortsetzung).

	K	L		M			N				O			P			Q
n=	1	2		3			4				5			6			7
l=	1	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	0	1	2	1
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2			
Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2			
Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2			
Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	2			
Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1			
Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			
Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1		
Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2		
Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3		
Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4		
—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5		
Nt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		
—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		1
Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		2
Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2
Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2	2
Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	3	2
U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	5	1

In einem Atom mit mehreren Elektronen addieren sich die l- und s-Momente der verschiedenen Elektronen nicht einfach algebraisch, sondern vektoriell und können sich gegenseitig kompensieren[1]). Diese Kompensation ist vollständig bei allen abgeschlossenen Konfigurationen. Die Edelgaskonfiguration, die Konfiguration mit 18 Außenelektronen und auch Anordnungen mit 8 + 2 bzw. 18 + 2 Elektronen haben weder ein mechanisches noch ein magnetisches Moment, sie sind also diamagnetisch. Sind dagegen darüber hinaus noch einzelne Elektronen vorhanden — vgl. z. B. Mn^{++}, Fe^{+++}, die Ionen der seltenen Erden —, so findet man Paramagnetismus.

Die bisher angeführten Ergebnisse konnten alle bereits auf Grund des Bohr'schen Modells entwickelt werden. Erst jetzt setzt die eigent-

1) Nähere Einzelheiten, sowie eine Erklärung der symbolischen Termbezeichnungen, findet man in dem S. 291 zitierten Werk von Rabinowitsch und Thilo.

liche Quantenmechanik ein, von der die sogenannte Wellenmechanik wieder eine besondere, und zwar die anschaulichste Form ist.

Die Wellenmechanik[1]) geht von dem Grundgedanken aus, daß jedem Energiezustand ein Schwingungszustand der Frequenz ν entspricht, dessen Energie $E = h \cdot \nu$[2]) ist. An Stelle der „ausgezeichneten Bahnen" des Bohr'schen Modells, auf denen nach dem Bohr'schen Postulat im Gegensatz zur klassischen Elektrodynamik eine Bewegung der Elektronen möglich sein sollte, ohne daß Strahlung emittiert wird, treten jetzt ausgezeichnete Lösungen einer allgemeinen Schwingungsgleichung, die die Ergebnisse der Spektrenforschung genau so gut, z. T. sogar besser wiedergeben wie das Bohr'sche Modell, aber die verschiedenen grundsätzlichen Schwierigkeiten desselben vermeiden. Sie gestatten ferner, die empirisch gefundenen Möglichkeiten für die verschiedenen Quantenzahlen in strenger Form theoretisch abzuleiten. Die bildmäßige Darstellbarkeit des Bohr'schen Modells geht dabei allerdings sehr weitgehend verloren; da aber die wesentlichsten Ergebnisse der Wellenmechanik mit denen des Bohr'schen Modells identisch sind, darf man dieses als anschauliches Hilfsmittel mit einer gewissen Vorsicht weiter benutzen.

Wie weit werden nun die bisher in diesem Buche erhaltenen Ergebnisse, die ja ganz auf Grund des Bohr'schen Modells abgeleitet waren, durch diese Änderung in den Grundvorstellungen berührt? In Bezug auf den Bau der Atome und Ionen sagten wir bereits, daß die grundsätzlichen Ergebnisse des Bohr'schen Modells, so z. B. die abgeschlossenen Konfigurationen und ähnliches, bestehen bleiben und daß nur die zugrundeliegenden sehr speziellen Modellvorstellungen nicht aufrecht erhalten werden können.

Nun interessiert uns hier der Bau der Atome und Ionen selbst viel weniger als ihre gegenseitige Wechselwirkung. Hierfür bleibt, soweit es sich um Ionen handelt, bestehen, daß sie sich bei einigermaßen großem Abstande wie geladene Kugeln verhalten; bei kleineren Ab-

---

1) Gute Einführungen findet man bei: K. K. Darrow, Elementare Einführung in die Wellenmechanik, deutsch von E. Rabinowitsch, Leipzig 1929; A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik, Leipzig 1930; J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, Berlin 1929; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig 1929; A. March, Die Grundlagen der Quantenmechanik, Leipzig 1931.

2) Dieses ν hat nichts mit der Umlauffrequenz eines Bohr'schen „Planeten-Elektrons" zu tun.

ständen durchdringen sich die Elektronenwolken mehr und mehr, es treten dann — genau wie wir es früher gesehen hatten — abstoßende Kräfte auf. Die Berechnung dieser Abstoßungskräfte scheint aber jetzt wirklich streng durchführbar, während sich Born und Landé mit einem sehr stark schematisierten Modell (vgl. S. 53) begnügen mußten, das natürlich nur angenäherte Ergebnisse liefern konnte. Man kann also sagen, daß die klassisch-elektrostatische Theorie der Ionenbindung sehr gut mit der Quantenmechanik zu vereinigen ist.

Aber die Quantenmechanik gibt uns nun auch eine Erklärung für die Atombindung, die die klassisch-elektrostatische Auffassung allein nicht recht deuten konnte. Die Problemstellung war ja dabei, wie wir bereits S. 288 angeführt haben, eine doppelte:

1. Wieso ist eine unpolare Bindung von solcher Festigkeit überhaupt möglich?

2. Wie ist die Absättigbarkeit der chemischen „Valenz“ zu erklären?

Auf beide Fragen gibt die Wellenmechanik Antwort. Allerdings ist eine strenge Darstellung ohne Rechnung nicht durchführbar; wir wollen aber versuchen, den Gang der Rechnung zu beschreiben.

Wie wir bereits sagten, stellen die Atome Schwingungszustände dar, deren Frequenzen aber nichts mit denen der Bohr'schen Planetenbahnen zu tun haben. Wenn nun 2 H-Atome sehr weit voneinander entfernt sind, hat jedes einzelne Atom natürlich seine eigene Schwingungsgleichung (in 3 Koordinaten); man kann das Gesamtsystem der beiden H-Atome (deren Gesamtenergie gleich der Summe der Einzelenergien der beiden Atome ist), aber auch durch eine gemeinsame Schwingungsgleichung (in 6 Koordinaten) beschreiben. Eine Lösung dieser gemeinsamen Gleichung ist, solange die Entfernung sehr groß ist, das Produkt der Lösungen für die Einzelgleichungen für die beiden Atome.

Nun ergibt aber die mathematische Behandlung ein sehr merkwürdiges Ergebnis; es gibt nämlich noch eine zweite Lösung, die zwar gleiche Frequenz und damit gleiche Energie, aber eine von der ersten verschiedene Schwingungsform liefert. Wie ist dies zu verstehen? Die Wellenmechanik gibt folgende Erklärung: es gibt kein einziges Experiment, durch das wir das ursprünglich zum Kern A gehörige Elektron 1 von dem zum Kern B gehörigen Elektron 2 unterscheiden könnten; es ist also unmöglich, den Zustand, in dem die Elektronen ihre Plätze getauscht und Elektron 2 zum Kern A und Elektron 1 zum Kern B getreten ist, von dem ursprünglichen Zustand

zu unterscheiden[1]). Nach der Wellenmechanik sind im stationären Zustand[2]) beide Möglichkeiten wirklich realisiert, — d. h. wir haben sowohl den ursprünglichen Fall (Elektron 1 bei Kern A, 2 bei B) zu berücksichtigen wie auch den zweiten (2 bei A, 1 bei B). Diesen beiden Möglichkeiten entsprechen die beiden obengenannten Lösungen der gemeinsamen Schwingungsgleichung in 6 Koordinaten. Daß beide Lösungen — wie erwähnt — zu gleicher Energie führen müssen, ist selbstverständlich, denn ob sich das Elektron 1 beim Kern A befindet und 2 bei B oder umgekehrt, ist natürlich für diese Gesamtenergie gleichgültig; man könnte sogar erstaunt sein, daß dieser Wechsel zu einer unabhängigen Lösung der Schwingungsgleichung führt; aber man darf sich hier nicht eng an makroskopische Bilder klammern. In der makroskopischen Mechanik sind die Teilchen immer unterscheidbar und das ganze Problem tritt gar nicht auf. Im vorliegenden Falle gibt es aber keine physikalische Unterscheidbarkeit, und die mathematische Rechnung führt ganz ungekünstelt zwingend zu zwei unabhängigen Lösungen.

Diese beiden Schwingungsmöglichkeiten des Systems mit gleicher Energie (bzw. Frequenz) können nun miteinander in Resonanz treten. Die Koppelung der beiden Schwingungszustände, die Voraussetzung für diese Resonanzwirkung ist, erfolgt dadurch, daß dann, wenn die Atome sich stark nähern, jeder Kern nicht nur auf sein eigenes Elektron einwirkt, sondern auch auf die des anderen Atoms und umgekehrt, ganz wie es das Coulomb'sche Gesetz verlangt, das in der Wellenmechanik natürlich seine Gültigkeit genau so behält wie in der klassischen Theorie. Die durch diese Wechselwirkung hervorgerufene Koppelung bewirkt nun, daß zwei neue Schwingungsformen auftreten, die durch verschiedene Überlagerung der beiden oben skizzierten sechsdimensionalen Schwingungsformen des Gesamtsystems entstehen. Zu diesen beiden neuen Schwingungen gehören etwas verschiedene Frequenzen und damit verschiedene Energien; die Stärke der „Verstimmung" hängt natürlich von der Stärke der Koppelung, d. h. von dem Abstand r ab.

---

1) Daneben können auch beide Elektronen bei einem Kern und keins bei dem andern sein, dies führt zur Ionenbindung, interessiert uns aber hier nicht.

2) Damit sich ein solcher hat einstellen können, mußte allerdings bereits eine, wenn auch sehr geringe Einwirkung der beiden Atome aufeinander vorhanden sein; dies zwingt damit auch schon — genau wie wir das später kennenlernen werden — zu ganz bestimmten Überlagerungen der beiden oben genannten Schwingungsformen.

Diese beiden neu entstehenden Schwingungsformen (I und II) lassen sich folgendermaßen charakterisieren: Fall I ergibt bei Verringerung des Kernabstandes bei einem bestimmten r-Wert ein Energie-Minimum, d. h. eine stabile Gleichgewichtslage; im Fall II steigt die Energie bei Verkleinerung des Abstandes dauernd an, d. h. es tritt für jeden r-Wert Abstoßung ein. Jeder Fall entspricht einem stationären Zustand; würden wir eine Momentphotographie des Systems durchführen können, so bestände in jedem Fall die gleiche Wahrscheinlichkeit, das Elektron 1 in der Nähe des Kerns A zu finden als auch beim Kern B; entsprechendes gilt für das Elektron 2.

Die nähere Durchrechnung dieses Modells[1]) führte schon in der ersten Näherung zu der richtigen Größenordnung von Kernabstand, Spaltungsarbeit, Schwingungsfrequenz; neuere Arbeiten, in denen noch weitere Näherungen durchgeführt wurden, erbrachten sogar eine schon recht brauchbare quantitative Übereinstimmung. Die hier im einzelnen nicht zu besprechende Anwendung des Pauli-Prinzips führt weiterhin zu dem Ergebnis, daß der Fall I der antiparallelen, Fall II der parallelen Stellung der Spin-Vektoren der beiden Elektronen entspricht. Dabei darf man nun aber nicht etwa denken, daß die Anziehung im Fall I etwas mit der magnetischen Anziehung der beiden Elementarmagnete, als die man die Einzelelektronen ja anzusehen hat, zu tun hat; diese magnetischen Wechselwirkungen sind so klein, daß sie gar keine Rolle spielen.

Das Auftreten von Bindungskräften bei der Atombindung ist somit erklärbar; es bleibt noch klarzulegen, warum die Valenzelektronen absättigbar sind. Weshalb gibt es z. B. kein dem H_2 entsprechendes HeH? Die Rechnung führt tatsächlich auch hier zu der Möglichkeit einer Anziehung; aber diese Lösung würde verlangen, daß im fertigen HeH-Molekül mehrere Elektronen die gleichen, durch 4 Quantenzahlen definierten Quantenzustände haben würden. Diese mathematische Lösung ist aber durch das Pauli-Verbot ausgeschlossen[2]).

1) Diese Deutung der Atombindung stammt von W. Heitler und F. London, Z. f. Physik, 44, 455 (1927); vgl. ferner Y. Sugiura, Z. f. Physik, 45, 484 (1927); S. C. Wang, Phys. Review, 31, 579 (1928).

2) Es ist dies zwar ähnlich, aber nicht identisch, wie bei manchen quadratischen Gleichungen, wo oft auch eine positive und eine negative Lösung für eine Größe auftritt, die ihrer physikalischen Bedeutung nach nur positiv sein kann; die negative, mathematisch völlig korrekte Lösung hat in diesem Falle physikalisch ebenfalls keine Bedeutung. Im Falle des HeH stellt der Ausschluß der mathematisch möglichen Lösung ein neues, von der mathematischen Theorie unabhängiges Gesetz dar.

Gehen wir aber von angeregten He-Atomen aus, dann sind „Helide" theoretisch möglich und auch experimentell nachgewiesen.

Die wellenmechanische Deutung berührt sich sehr stark mit dem Grundgedanken von Lewis, einem Valenzstrich entspräche die Bildung eines „Elektronenpaares"; aber sie gibt dieser Vorstellung eine allgemeine Grundlage und gestattet, die wichtigsten Konstanten einer Bindung zu berechnen.

Bemerkt darf noch werden, daß die hier skizzierte Auffassung über den Mechanismus der Atombindung sich bisher nur für den Fall hat durchführen lassen, daß mindestens eines der beiden an der Bindung beteiligten Elektronen die Nebenquantenzahl o hat, d. h. ein sogenanntes s-Elektron (vgl. S. 289) ist.

Wir sahen, daß dem Spin der Elektronen für die Atombindung eine sehr wichtige Rolle zukommt; wir wollen kurz noch eine weitere Auswirkung des Spins streifen. Auch Atomkerne können Spin besitzen; so ist z. B. dem H-Kern dasselbe mechanische Spin-Moment zuzuschreiben wie einem Elektron. Im fertigen H_2-Molekül mit antiparallelem Elektronen-Spin können nun auch die Kerne parallel und antiparallel angeordnet sein; man findet tatsächlich, wie die Quantenmechanik (Heisenberg) voraussagte, im gewöhnlichen H_2 zwei Arten von Wasserstoffmolekülen, den Ortho- und Para-Wasserstoff[1]), die sich nur durch die gegenseitige Orientierung des Kernspins unterscheiden.

Neben dieser Erklärung der Atombindung liefert die Wellenmechanik auch eine Deutung der starken Abstoßungskräfte, die bei geringem Kernabstand auftreten und bei großen Abständen sehr schnell (exponentiell) verschwinden. Auch für die schwachen, noch in größerer Entfernung als die Abstoßungs- und die Atombindungskräfte wirkenden unpolaren van der Waals'schen Kräfte ist — wie wir bereits S. 143 erwähnten — ein sehr wertvoller Ansatz für eine endgültige Lösung geliefert, der über die klassische Erklärung hinaus geht.

Es ergibt sich schon aus diesen Andeutungen, daß man von Seiten der Chemie der weiteren Entwicklung der Quantenmechanik und insbesondere der Theorie der Atombindung die allergrößte Beachtung wird schenken müssen. Es macht sich aber zur Zeit eine Strömung bemerkbar, bei jeder flüchtigen Verbindung Atombindung

1) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. phys. Chem. B. 4, 113 (1929); A. Eucken u. K. Hiller, Z. phys. Chem. B. 4, 142 (1929).

als ganz selbstverständlich vorauszusetzen und den Geltungsbereich der Ionenbindung sehr stark einzuschränken. Das Ergebnis ist dann oft eine spekulative Aufstellung von allerlei hypothetischen „Elektronenformeln"; da man diese Formeln aber meist gar nicht beweisen kann und da ferner bei dem augenblicklichen Stand der Theorie die wichtigsten Eigenschaften der Moleküle bei Annahme von Atombindung nur in den allereinfachsten Fällen berechnet werden können, scheint uns die Annahme eines sehr weitgehenden Geltungsbereiches der Atombindung vorläufig von geringem Nutzen.

Nimmt man dagegen in zweifelhaften Grenzfällen Ionenbindung an, so kann man, wie wir gezeigt zu haben hoffen, eine ganze Reihe von wichtigen Eigenschaften der Moleküle richtig berechnen; auch den Übergang von den nicht-flüchtigen zu den flüchtigen Verbindungen erhält man in vollkommen richtiger Weise. Wir halten es daher z. Z. zum mindesten für zweckmäßig, für Verbindungen wie CCl_4, SF_6, AgJ, CdJ_2, JF_5 usw. Ionenbindung anzunehmen, auch wenn man hierin nicht mehr sehen will als eine Arbeitshypothese, die sich bereits als sehr fruchtbar erwiesen hat und auch für die Zukunft viele Perspektiven eröffnet.

Autorenregister.

Sachregister.

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgeg. von R. ABEGG, F. AUERBACH und I. KOPPEL. Jeder Band mit Register. Gr.-8°.

Band II, 1: **Die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems.** (Unveränd. Neudruck) 1922. Mit 34 Fig. XIII, 867 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 1. Gruppe. Einleitung zu den Atomgewichtsbestimmungen. Wasserstoff. Lithium. Natrium. Kalium. Kolloidchemie der Alkalimetalle. Rubidium. Cäsium. Kupfer. Silber. Gold.

Band II, 2: **Die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems.** (Unveränd. Neudruck) 1922. Mit 16 Fig. IX, 699 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 2. Gruppe. Beryllium. Magnesium. Calcium. Mörtel. Strontium. Barium. Radium. Zink. Cadmium. Quecksilber.

Band III, 1: **Die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems.** (Unveränd. Neudruck) 1922. Mit 7 Fig. X, 466 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 3. Gruppe. Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte II. Bor. Aluminium. Tone. Ultramarin. Elemente der Cerit- und Ytteriterden (Seltene Erden). Cerium. Lanthan. Didym. Praseodym. Neodym. Samarium. Europium. Gadolinium. Terbium. Dysprosium. Holmium. Erbium. Thulium. Yttrium. Ytterbium. Scandium. Gallium. Indium. Thallium.

Band III, 2: **Die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems.** (Unveränd. Neudruck) 1922. Mit 64 Fig. XII, 921 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 4. Gruppe. Allgemeine Bemerkungen über die Atomgewichte. Kohlenstoff. Silicium. Glas. Titan. Germanium. Zirkonium. Zinn. Blei. Thorium. Kolloidchemie.

Band III, 3: **Die Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems.** (Unänd. Neudruck) 1922. Mit 23 Fig. XIV, 876 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 5. Gruppe. Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte III. Stickstoff. Ammoniumsalze. Phosphor. Arsen. Antimon. Wismut. Vanadium. Niob und Tantal. Niob. Tantal. Nachträge.

Band IV, 1, 1: **Die Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, erste Hälfte.** Mit 61 Fig. im Text. XII, 966 Seiten mit Register. Lex.-Oktav. Brosch. RM 60.—, Leinen RM 64.—. Übersicht über die Elemente der 6. Gruppe. Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur. Polonium. Radium F.

Band IV, 1, 2: **Die Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, zweite Hälfte.** 1921. Mit 37 Fig. XIII, 1072 Seiten. Brosch. RM 33.—, geb. RM 36.—. Allgemeine Bemerkungen zu den Atomgewichten. Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran. Heteropolysäuren.

Band IV, 2: **Die Elemente der siebenten Gruppe des periodischen Systems.** (Unveränd. Neudruck) 1922. Mit 36 Fig. X, 904 Seiten. Broschiert RM 33.—, geb. RM 36.—. Übersicht über die Elemente der 7. Gruppe. Fluor. Chlor. Brom. Jod. Mangan.

Band IV, 3, 1. Teil: **Die Edelgase.** Die Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems. Erster Teil. Mit 50 Figuren und 232 Tabellen im Text. XII und 522 Seiten mit Sach- und Literaturregister. Lexikon-Oktav. Broschiert RM 45.—, Leinen RM 48.—. — 2. Teil: **Eisen.** — A 1: **Eisenatom und Eisenmetall** (chemische und elektrochemische Darstellung des reinen Metalls, Aggregatszustände, mechanische, thermische, optische, elektrische, elektrochemische, magnetische Eigenschaften des Eisens). XVI, ca. 360 Seiten mit etwa 150 Abb. Brosch. ca. RM 35.—. Erscheint Juli **1931.** A 2: **Verbindungen und Gleichgewichte des Eisens mit Metalloiden** (Legierungen — Passivität und Korrosion — Technologie). In Vorbereitung. — B 1: **Verbindungen des Eisens.** 139 Fig., 2 Taf. XVI, 463 Seiten. Brosch. RM 45.— (1120 g). **1930.** — B 2: **Verbindungen des Eisens** (Fortsetzung). In Vorbereitung.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG C 1

Professor Dr. Bernhard Bavink

Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften

Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie

4., vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage

VIII, 616 Seiten. Gr.-8°. 1930. Mit 88 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. Broschiert RM 23.—, Ganzleinen RM 25.—

I. Kraft und Stoff. 1. Die Grundtatsachen der Chemie. 2. Molekül und Atom. 3. Bedeutung und Wert physikalischer Hypothesen. 4. Die Grundlagen der Mechanik. 5. Das Problem der Kausalität. 6. Der Energiesatz und die Einteilung der Physik. 7. Die kinetische Wärmetheorie. 8. Entwicklung der Lichttheorie. 9. Die elektromagnetische Lichttheorie. 10. Atomistische Theorie der Elektrizität (Elektronentheorie). 11. Die Relativitätstheorie und die allgemeine Feldlehre. 12. Die Erscheinung der Lichtemission und -absorption. 13. Die Quantentheorie. 14. Die Bohrsche Spektraltheorie. 15. Wellen- und Quantenmechanik. 16. Das heutige physikalische Weltbild. 17. Der Erkenntnisprozeß in der Physik.

II. Weltall und Erde. 1. Einteilung der Wissenschaften. 2. Hypothesen in den Existentialwissenschaften. 3. Grenzen der Erkenntnis in diesen. 4. Erhaltungssätze und Entropiesatz. 5. Endlichkeit oder Unendlichkeit der Welt in Zeit und Raum. 6. Das Weltproblem vom Standpunkte der Relativitätstheorie. 7. Ewigkeit der Welt oder Schöpfung?

III. Materie und Leben. 1. Physikalisch-chemische Grundlagen des Lebens. 2. Die lebende Zelle. 3. Das Formbestimmungsproblem (Determinationsproblem). 4. Das Problem der Vererbung. 5. Kausalität und Zweckmäßigkeit. 6. Psychophysisches Grundproblem. 7. Metaphysische Folgerungen. 8. Problem der Artenbildung. Abstammungslehre. 9. Die Frage nach den treibenden Kräften der Artenbildung. 10. Variabilität und ihre Vererbung. 11. Die Sektionslehre.

IV. Natur und Mensch. 1. Ursprung der Menschen. 2. Natur und Kultur. 3. Gehirn, Seele und Bewußtsein. 4. Erbanlage und Kultur: a) Rasse und Kultur, b) Rassenhygiene. 5. Philosophie der Technik. 6. Naturschutz. 7. Das Problem der Werte. 8. Natur und Werturteil.

Kolloid-Zeitschrift: Mit dem Gefühl reichsten Beschenktseins lege ich Bavinks Werk endlich beiseite — jedoch so, daß es immer gleich greifbar ist. R. E. Liesegang.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG C 1